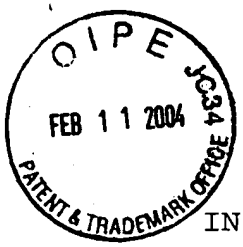
165 Image



PATENT
0234-0372P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Masatoshi NAKANISHI et al. Conf.: 5737

Appl. No.: 09/409,680 Group: 1752

Filed: September 30, 1999 Examiner: T. CHEA

For: PHOTOGRAPHIC SOLID FINE-GRAIN DISPERSION, METHOD FOR PREPARING THE SAME AND SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC LIGHT-SENSITIVE MATERIAL

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

February 11, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

Country	Application No.	Filed
JAPAN	11-088032	March 30, 1999
JAPAN	10-291359	September 30, 1998

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

#42874

By _____
Marc S. Weiner, #32,181

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

MSW/CAM/gh
0234-0372P

Attachment(s)

(Rev. 09/30/03)

日　本　国　特　許　庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: １９９９年　３月３０日

出願番号
Application Number: 平成１１年特許願第０８８０３２号

出願人
Applicant (s): 富士写真フイルム株式会社

１９９９年１２月１０日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office 近藤隆彦

出証番号　出証特平１１－３０８５５７０

【書類名】　特許願

【整理番号】　PF990023

【提出日】　平成11年 3月30日

【あて先】　特許庁長官　伊佐山　建志　殿

【国際特許分類】　B02C 17/00

G03C 1/83

【発明者】

【住所又は居所】　神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内

【氏名】　仲西　正壽

【発明者】

【住所又は居所】　静岡県富士宮市大中里２００番地　富士写真フイルム株式会社内

【氏名】　保土沢　善仁

【発明者】

【住所又は居所】　神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内

【氏名】　齋藤　祐弘

【発明者】

【住所又は居所】　神奈川県小田原市扇町２丁目１２番１号　富士写真フイルム株式会社内

【氏名】　田中　長彦

【特許出願人】

【識別番号】　000005201

【氏名又は名称】　富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】　100076439

【弁理士】

【氏名又は名称】　飯田　敏三

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】　平成10年特許願第291359号

【出願日】　平成10年 9月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】　016458

【納付金額】　21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】　明細書　1

【物件名】　図面　1

【物件名】　要約書　1

【包括委任状番号】　9800119

【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　写真用固体微粒子分散物、その製造方法、及びそれを含有するハロゲン化銀写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項１】　メディアが充填された分散機の粉砕室に水不溶性写真有用化合物のスラリーを、連続的に導入し、粉砕室内で該化合物をメディアと接触させて連続的に微粒子化したのち、遠心力でメディアと該化合物とを連続的に分離し、該化合物を粉砕室外に取り出すこと、及びメディアの嵩密度が４．０ｇ／ｃｍ^3以上、ビッカース硬度が１０ＧＰａ以上、破壊靭性が５ＭＰａ・ｍ$^{1/2}$以上、平均粒子径が０．３ｍｍ以下であることを特徴とする写真用固体微粒子分散物の製造方法。

【請求項２】　前記の分散機が、スラリーの入口と出口を有する円筒容器、前記出口を覆い分散容器内に突出したスクリーン、及び複数の攪拌子が取り付けられた回転軸からなり、円筒容器の入口側は、メディアが充填された粉砕室、出口側は実質的にメディアが存在しないメディア分離室であり、最も出口側のディスク状の回転子に攪拌部材が取り付けられており、その先端は前記スクリーンの出口側側面付近まで伸びており、この攪拌部材の回転で、分離室に入り込んだメディアに遠心力をあたえ、粉砕室にもどす機構を有することを特徴とする請求項１に記載の写真用固体微粒子分散物の製造方法。

【請求項３】　前記の分散機がスラリーの入口と出口を有するビーズが充填された粉砕室、攪拌子が取り付けられた回転軸、粉砕室と壁で分けられた実質的にメディアが存在しないメディア分離室があり、メディア分離室内にはインペラーがあり、この回転で、分離室に入り込んだメディアに遠心力をあたえ、粉砕室にもどし、スラリーを回転軸内の排出路を通って取り出すことを特徴とする請求項１に記載の写真用固体微粒子分散物の製造方法。

【請求項４】　前記の分散機のメディアと接触する部材が実質的にジルコニア又はアルミナを主成分とするセラミック、ポリウレタン、テフロン、ポリエチレンから選ばれる素材からなることを特徴とする請求項１ないし３のいずれか１項に記載の写真用固体微粒子分散物の製造方法。

【請求項５】　請求項１ないし４のいずれか１項に記載の製造方法により得られた写真用固体微粒子分散物。

【請求項６】　分散物中のメディアないし分散機からの夾雑物が重量比で１００ｐｐｍ以下であることを特徴とする請求項５に記載の写真用固体微粒子分散物。

【請求項７】　前記水不溶性写真有用化合物が一般式Ｉで表されることを特徴とする請求項５又は６に記載の写真用固体微粒子分散物。

一般式（Ｉ）

Ｄ－（Ｘ）ｙ

一般式Ｉ中Ｄは発色団を有する化合物残基を表し、Ｘは解離性水素又は解離性水素を有する基を表し、ｙは１ないし７の整数を表す。

【請求項８】　前記写真用固体微粒子分散物が水溶性合成高分子化合物を含むことを特徴とする請求項５ないし７に記載の写真用固体微粒子分散物。

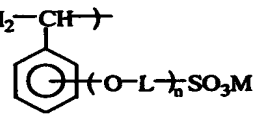
【請求項９】　前記合成高分子化合物が陰イオン性高分子であることを特徴とする請求項８に記載の写真用固体微粒子分散物。

【請求項１０】　前記高分子化合物の数平均分子量が２０００以上１２０００以下であることを特徴とする請求項８又は９に記載の写真用固体微粒子分散物。

【請求項１１】　前記高分子化合物が一般式IIで表されるモノマーの繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項９又は１０に記載の写真用固体微粒子分散物。

【化１】

一般式II



ここでＬは炭素原子１～５０個を有する脂肪族の２価の基を表す。Ｍは水素原子又は１価の陽イオンを表す。ｎは０又は１を表す。

【請求項１２】　請求項５ないし１１のいずれか１項に記載の写真用固体微

粒子分散物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料用塗布用組成物。

【請求項１３】　支持体上に少なくとも１層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、請求項５ないし１１のいずれか１項に記載の写真用固体微粒子分散物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水不溶性写真有用化合物の固体微粒子分散物及びその製造方法とそれを用いたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

水不溶性写真有用化合物は、色素像形成カプラー、色素像供与レドックス化合物、ステイン防止剤、カブリ防止剤、紫外線吸収剤、退色防止剤、混色防止剤、造核剤、ハロゲン化銀溶剤、漂白促進剤、現像剤、フィルター用色素及びこれらの前駆体、染料、顔料、増感剤、硬膜剤、増白剤、減感剤、帯電防止剤、酸化防止剤、現像薬スカベンジャー、媒染剤、マット剤、現像促進剤、現像抑制剤、熱溶剤、色調調節剤、滑り剤及びこれらを分散するための媒体として用いられる分散用ポリマーラテックス、水不溶性の無機塩（水酸化亜鉛など）などが挙げられる。これらの水不溶性写真有用化合物は、固体微粒子分散物の水または親水性コロイド分散物として、写真乳剤層又はその他の層に用いられる。上記水不溶性写真有用化合物の記載例としては、リサーチ・ディスクロージャー（Ｒ．Ｄ．）Ｎｏ．１７６４３号、同Ｎｏ．１８７１６号、同Ｎｏ．３０７１０５号などの記載が挙げられる。これらのうちの一例として、染料の固体微粒子分散物は特定の波長域の光を吸収させ色再現性や鮮鋭度等を向上させる目的で、写真乳剤層またはその他の層の着色にしばしば用いられる。このような着色層は目的に応じて、フィルター層、ハレーション防止層、クロスオーバーカットフィルター層等と呼ばれている。またイラジエーションを防止するために、写真乳剤層を着色すること

も行われている。これらの固体微粒子分散物は、写真塗布膜の目的の層内に固定される必要があり、層の厚さに対し十分微細である必要がある。

【０００３】

このような写真有用化合物の固体微粒子分散物は、通常の方法で調製できる。製造法の詳細は、機能性顔料応用技術（シーエムシー刊、１９９１年）などに記載されている。

メディア分散は一般的な方法の一つである。この方法では染料粉末またはそのウエットケーキと呼ばれる水や有機溶媒で湿った状態の染料を、溶媒と混合しスラリーにし、公知の粉砕機（例えばボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、攪拌ボールミル、アニューラ型ボールミル、縦型サンドミル、ローラーミル、ピンミル、スパイクミル、コボールミル、キャディーミル、横型サンドミル、アトライター等）を用いて、メディア（スチールボール、セラミックボール、ガラスビーズ、アルミナビーズ、ジルコニアシリケートビーズ、ジルコニアビーズ、オタワサンドなど）の存在下で機械力によって粉砕する。

このような分散機は例えば化工便覧（丸善）改訂第５版に記載されている。

これらのうち、写真有用化合物のスラリーを、連続的に、メディアを充填した分散装置の粉砕室に導入し、粉砕室内で該化合物をメディアと接触させて微粒子化し、その後、メディアをスクリーン、ギャップ、スリット、メッシュなどを用いて分離して該化合物の微細粒子を得る方法が、生産性、汎用性、分散粒子の到達粒径の小ささ、工程の単純性の点で優れ、もっとも一般的に用いられている。

【０００４】

しかし、この方法は、機械的エネルギーを用いるので、粉砕に要するエネルギーが大きいこと。加えたエネルギーの一部が粉砕に用いられるのみで、多くが熱エネルギーとして放出されること、機材やメディアが衝突し、磨耗を生じるので、完成分散物中に磨耗物が混入し、性能を悪化させること。分散物の粒子サイズ分布が広く、粗大粒子が残存しやすいこと、粉砕を速く進ませるためや、微細化するため投入エネルギーを増加させると、上記発熱や磨耗の増加、磨耗物の混入が大きくなることといった問題があった。

特に写真有用性化合物の分散物は、きわめて薄いコロイド層として支持体上に

塗設されるが、近年ますますコロイド層の薄層化、高速塗布化が進んでおり、この場合、混入する磨耗物によるピンホールやムラ等の欠陥が顕在化する。

メディアは、スチールボール、オタワサンド、ガラスビーズ、脱アルカリガラスビーズ、アルミナビーズ、ジルコンビーズ、ジルコニアビーズなどが用いられてきた。そのまた粒子径は０．４ｍｍ以上が一般的であった。

これらのうちスチールボールは金属摩耗物が、分散物をフィルムに塗布したとき欠陥を生じること、着色や好ましくない化学反応を起こすことが知られている。オタワサンド、ガラスビーズや脱アルカリビーズは分散摩耗物による欠陥のほか、摩耗により生じるアルカリ成分や、金属塩が分散物を分解または凝集させる可能性がある。一方アルミナビーズ、ジルコンビーズ、ジルコニアビーズは硬質、高嵩密度であり、分散に大きなエネルギーがかけられ、分散効率が高い。しかし、分散機の部材が摩耗するので、これらの素材は耐摩耗性のセラミックやポリマー素材が用いられるようになってきた。

しかしながら、近年ますます分散効率向上、分散サイズの低下のニーズが大きく、そのためエネルギーアップ（周速や充填率の増加）をすると、硬質ビーズを用いても摩耗の増加、発熱の増加が生じ、品質や工程での問題を起こす可能性があった。

生産性を上げ、より微粒子化して粗大粒子の減少を達成しつつ、磨耗物を減らす方法として、メディアの平均粒径を小さくする試みがなされてきた。通常、メディアと分散物は、スクリーン、ギャップ、スリット、メッシュなどを用いて分離する。これらの方法では分離部の部材が摩耗する、メディアサイズが小さくなると詰まりやすいなどの欠点があった。また特にギャップを用いる場合メディア径よりも小さい隙間を維持しなければならないので、高い加工精度や調節の精度が要求され、大型の分散機をつくることが困難であるという問題点があった。

またメディアにポリマー素材やその微細粒子を用いて分散し、分散後分離する方法も提案されている。たとえば米国特許第5500331号、同5679138号、同5662279号、欧州特許第684508A号、同684519A号に記載の方法があげられる。しかしこれらの方法は、メディアの硬度や密度が低く、分散速度が低いこと、ポリマーの磨耗が生じることなどの欠点があった。

ビーズの目詰まりを防止する方法として、例えば実用新案登録第３００６０４７号、特開昭６３－６５９５９号、特開平１０－１１８５１２号、特開平８－２５２４７２号に記載のようにスクリーンを回転させたり振動を与える方法が提示されている。これらの方法は、メディア自身がスクリーンに達するのを防ぐことはなく、スクリーンに達しても、詰まる確率を機械的に低減しようという試みであり、効果は十分とはいえない。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、粗大粒子がなく、メディアなどの磨耗物がなく、保存時の凝集がなく、塗膜に塗設したとき欠陥を生じない写真用固体微粒子分散物を、効率よく製造する方法と、その分散物を提供することである。

また、この分散物を用いたハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討の結果、上記課題は下記の手段で達成できることを見いだした。すなわち本発明は

（１）メディアが充填された分散機の粉砕室に水不溶性写真有用化合物のスラリーを、連続的に導入し、粉砕室内で該化合物をメディアと接触させて連続的に微粒子化したのち、遠心力でメディアと該化合物とを連続的に分離し、該化合物を粉砕室外に取り出すこと、及びメディアの嵩密度が４．０ｇ／ｃｍ^3以上、ビッカース硬度が１０ＧＰａ以上、破壊靭性が５ＭＰａ・ｍ$^{1/2}$以上、平均粒子径が０．３ｍｍ以下であることを特徴とする写真用固体微粒子分散物の製造方法、

（２）前記の分散機が、スラリーの入口と出口を有する円筒容器、前記出口を覆い分散容器内に突出したスクリーン、及び複数の攪拌子が取り付けられた回転軸からなり、円筒容器の入口側は、メディアが充填された粉砕室、出口側は実質的にメディアが存在しないメディア分離室であり、最も出口側のディスク状の回転子に攪拌部材が取り付けられており、その先端は前記スクリーンの出口側側面付近まで伸びており、この攪拌部材の回転で、分離室に入り込んだメディアに遠心力をあたえ、粉砕室にもどす機構を有することを特徴とする（１）項に記載の写

真用固体微粒子分散物の製造方法、

（３）前記の分散機がスラリーの入口と出口を有するビーズが充填された粉砕室、攪拌子が取り付けられた回転軸、粉砕室と壁で分けられた実質的にメディアが存在しないメディア分離室があり、メディア分離室内にはインペラーがあり、この回転で、分離室に入り込んだメディアに遠心力をあたえ、粉砕室にもどし、スラリーを回転軸内の排出路を通って取り出すことを特徴とする（１）項に記載の写真用固体微粒子分散物の製造方法、

（４）前記の分散機のメディアと接触する部材が実質的にジルコニア又はアルミナを主成分とするセラミック、ポリウレタン、テフロン、ポリエチレンから選ばれる素材からなることを特徴とする（１）ないし（３）項のいずれか１項に記載の写真用固体微粒子分散物の製造方法、

（５）（１）ないし（４）項のいずれか１項に記載の製造方法により得られた写真用固体微粒子分散物、

（６）分散物中のメディアないし分散機からの夾雑物が重量比で１００ｐｐｍ以下であることを特徴とする（５）項に記載の写真用固体微粒子分散物、

（７）前記水不溶性写真有用化合物が一般式Ｉで表されることを特徴とする（５）又は（６）項に記載の写真用固体微粒子分散物、

【０００７】

一般式（Ｉ）

Ｄ－（Ｘ）ｙ

【０００８】

一般式Ｉ中Ｄは発色団を有する化合物残基を表し、Ｘは解離性水素又は解離性水素を有する基を表し、ｙは１ないし７の整数を表す。

（８）前記写真用固体微粒子分散物が水溶性合成高分子化合物を含むことを特徴とする（５）ないし（７）項に記載の写真用固体微粒子分散物、

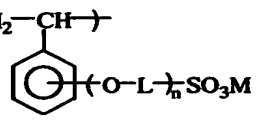
（９）前記合成高分子化合物が陰イオン性高分子であることを特徴とする（８）項に記載の写真用固体微粒子分散物、

（１０）前記高分子化合物の数平均分子量が２０００以上１２０００以下であることを特徴とする（８）又は（９）項に記載の写真用固体微粒子分散物、

（１１）前記高分子化合物が一般式IIで表されるモノマーの繰り返し単位を含むことを特徴とする（９）又は（１０）項に記載の写真用固体微粒子分散物、

【０００９】

【化２】

一般式II 

【００１０】

ここでＬは炭素原子１～５０個を有する脂肪族の２価の基を表す。Ｍは水素原子又は１価の陽イオンを表す。ｎは０又は１を表す。

（１２）（５）ないし（１１）項のいずれか１項に記載の写真用固体微粒子分散物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料用塗布用組成物、及び（１３）支持体上に少なくとも１層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、（５）ないし（１１）項のいずれか１項に記載の写真用固体微粒子分散物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料を提供するものである。

【００１１】

【発明の実施の形態】

本発明方法を適用しうる水不溶性写真有用化合物とは、写真用途に有用な任意の有機化合物、及び有機又は無機の染料および顔料を意味し、本願明細書における水不溶性とは、写真有用化合物の必要量を写真要素中に添加する際、塗布液を塗布可能な範囲の限界濃度まで希釈しても溶解性の不足のため、水溶液としてその塗布液中に全量添加できない場合をいう。通常２０℃の水１００ｇに対する溶解度が１０以下、好ましくは５以下のものに対して言う。

本発明を適用し得る水不溶性写真有用化合物としては色素像形成カプラー、色素像供与レドックス化合物、ステイン防止剤、カブリ防止剤、紫外線吸収剤、退色防止剤、混色防止剤、造核剤、ハロゲン化銀溶剤、漂白促進剤、現像剤、フィルター用色素及びこれらの前駆体、染料、顔料、増感剤、硬膜剤、増白剤、減感

剤、帯電防止剤、酸化防止剤、現像薬スカベンジャー、媒染剤、マット剤、現像促進剤、現像抑制剤、熱溶剤、色調調節剤、滑り剤及びこれらを分散するための媒体として用いられる分散用ポリマーラテックス、水不溶性の無機塩（水酸化亜鉛など）などが挙げられ、これらの化合物の記載例としてはリサーチ・ディスクロージャー（Ｒ．Ｄ．）Ｎｏ．１７６４３号、同Ｎｏ．１８７１６号、同Ｎｏ．３０７１０５号などの記載が挙げられる。

本発明を適用し得る染料又は顔料としては、アゾ系、アゾメチン系、オキソノール系、シアニン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノン系、ジオキサジン系、インジゴ系、ペリノン・ペリレン系、酸化チタン、カドミニウム系、酸化鉄系、酸化クロム、カーボンブラック等の有機染顔料又は無機染顔料等があり、その他着色剤として従来使用される公知の色素あるいはそれらの混合物いずれも適用し得る。本発明におけるこれら染顔料は、製造直後の水性ペースト状態あるいは粉末状態等いかなる状態でも使用することができる。本発明において使用し得る染料は下記一般式（Ｉ）で表されるものが好ましい。

【００１２】

一般式（Ｉ）

Ｄ－（Ｘ）ｙ

【００１３】

一般式（Ｉ）中、Ｄは発色団を有する残基を表し、Ｘは解離性水素または解離性水素を有する基を表し、ｙは１ないし７の整数を表す。本発明の一般式（Ｉ）で表される染料は、分子構造中に解離性水素等を有する点に特徴がある。染料の分子構造中に解離性水素または解離性水素を有する基を有していると、現像処理時に脱色除去される点で好ましい。

Ｄにおける発色団を有する化合物は、特に制限はなく、多くの公知の色素の中から選ぶことができる。これらの化合物としては、オキソノール色素、メロシアニン色素、シアニン色素、アリーリデン色素、アゾメチン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アントラキノン色素、インドアニリン色素を挙げることができる。

Ｘで表される解離性水素又は解離性水素を有する基は、一般式（Ｉ）で表され

る染料が本発明のハロゲン化銀写真感光材料中に添加された状態では、非解離であって、一般式（Ｉ）の染料を実質的に水不溶性にする特性を有し、該感光材料が現像処理される工程では、解離して一般式（Ｉ）の化合物を実質的に水可溶性にする特性を有する。Ｘで表される解離性水素を有する基の例としては、カルボン酸基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルホニルカルバモイル基、アシルスルファモイル基、フェノール性水酸基などを有する基を挙げることができる。Ｘで表される解離性水素はオキソノール色素のエノール基の水素などを挙げることができる。

【００１４】

上述した各基が有していてもよい置換基は、一般式（Ｉ）の化合物をｐＨ５以上ｐＨ７以下の水に実質的に溶解させるような置換基でなければ特に制限はない。例えば、以下の置換基を挙げることができる。カルボン酸基、炭素数１ないし１０のスルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、ｎ－オクタンスルホンアミド）、炭素数０ないし１０の無置換又はアルキルもしくはアリール置換スルファモイル基（例えば、無置換のスルファモイル、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、ナフチルスルファモイル、ブチルスルファモイル）、炭素数２ないし１０のスルホニルカルバモイル基（例えば、メタンスルホニルカルバモイル、プロパンスルホニルカルバモイル、ベンゼンスルホニルカルバモイル）、炭素数１ないし１０のアシルスルファモイル基（例えば、アセチルスルファモイル、プロピオニルスルファモイル、ピバロイルスルファモイル、ベンゾイルスルファモイル）、炭素数１ないし８の鎖状又は環状のアルキル基（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、２－ヒドロキシエチル、４－カルボキシブチル、２－メトキシエチル、ベンジル、フェネチル、４－カルボキシベンジル、２－ジエチルアミノエチル）、炭素数２ないし８のアルケニル基（例えば、ビニル、アリル）、炭素数１ないし８のアルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ）、ハロゲン原子（例えば、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ）、炭素数０ないし１０のアミノ基（例えば、無置換のアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、カルボキシエチルアミノ）、炭素数２ないし１

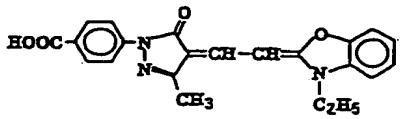
０のエステル基（例えば、メトキシカルボニル）、炭素数１ないし１０のアミド基（例えば、アセチルアミノ、ベンズアミド）、炭素数１ないし１０のカルバモイル基（例えば、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル）、炭素数６ないし１０のアリール基（例えば、フェニル、ナフチル、ヒドロキシフェニル、４－カルボキシフェニル、３－カルボキシフェニル、３，５－ジカルボキシフェニル、４－メタンスルホンアミドフェニル、４－ブタンスルホンアミドフェニル）、炭素数６ないし１０のアリーロキシ基（例えば、フェノキシ、４－カルボキシフェノキシ、３－メチルフェノキシ、ナフトキシ）、炭素数１ないし８のアルキルチオ基（例えば、メチルチオ、エチルチオ、オクチルチオ）、炭素数６ないし１０のアリールチオ基（例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ）、炭素数１ないし１０のアシル基（例えば、アセチル、ベンゾイル、プロパノイル）、炭素数１ないし１０のスルホニル基（例えば、メタンスルホニル、ベンゼンスルホニル）、炭素数１ないし１０のウレイド基（例えば、ウレイド、メチルウレイド）、炭素数２ないし１０のウレタン基（例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ）、シアノ基、水酸基、ニトロ基、複素環基（例えば、５－カルボキシベンゾオキサゾール環）、ピリジン環、スルホラン環、ピロール環、ピロリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、ピリミジン環、フラン環）。

以下に本発明方法を適用しうる化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

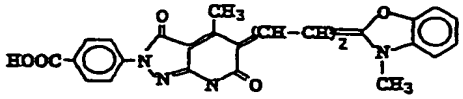
【００１５】

【化３】

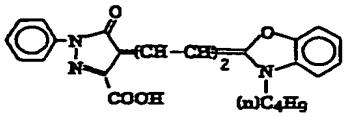
(I－1)



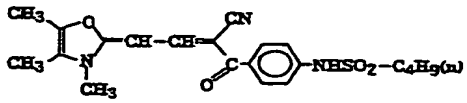
(I－2)



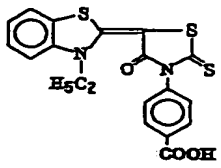
(I－3)



(I－4)



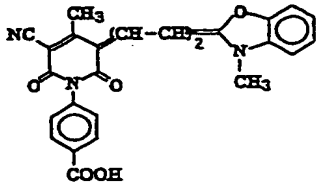
(I－5)



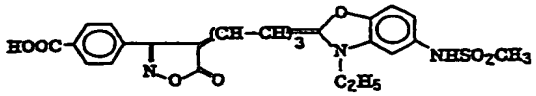
【００１６】

【化４】

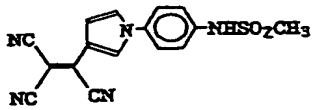
(I－6)



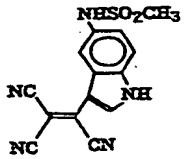
(I－7)



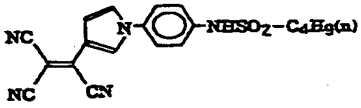
(I－8)



(I－9)



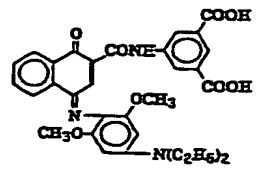
(I－10)



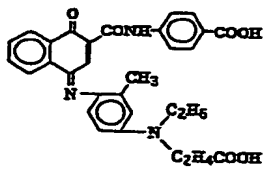
【００１７】

【化５】

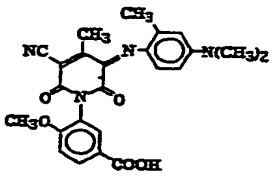
(I－11)



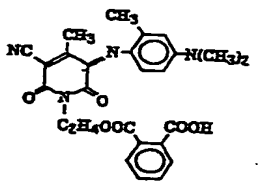
(I－12)



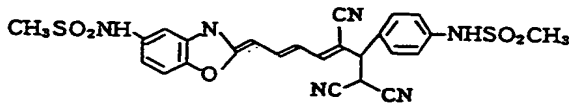
(I－13)



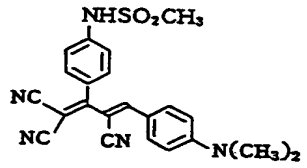
(I－14)



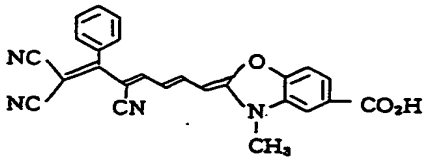
(I－15)



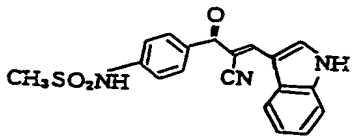
(I－16)



(I－17)



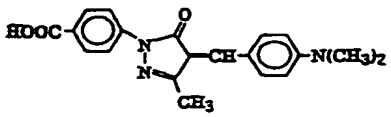
(I－18)



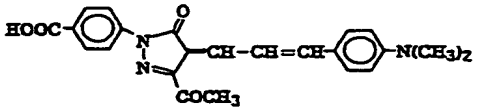
【００１８】

【化６】

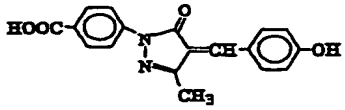
(II－1)



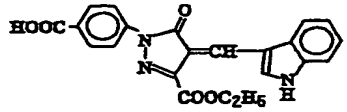
(II－2)



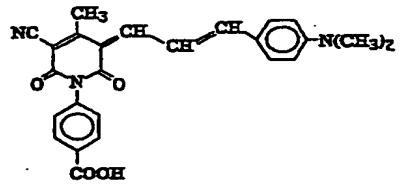
(II－3)



(II－4)



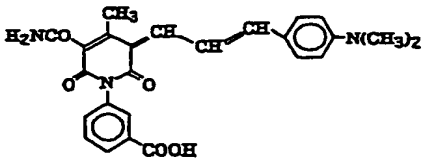
(II－5)



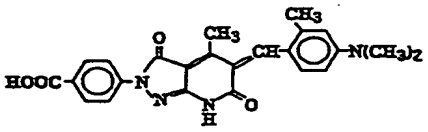
【００１９】

【化７】

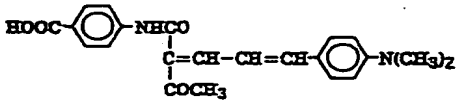
(II－6)



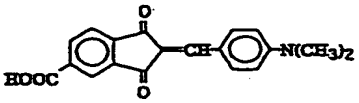
(II－7)



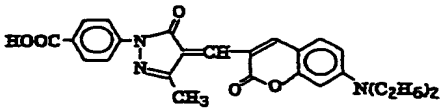
(II－8)



(II－9)



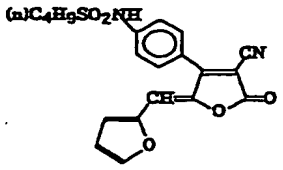
(II－10)



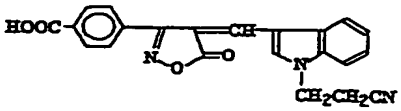
【００２０】

【化８】

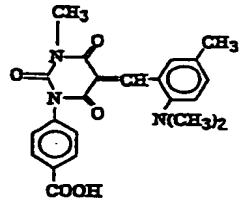
(II－１１)



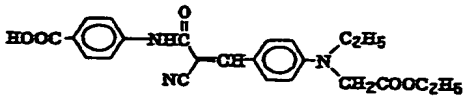
(II－１２)



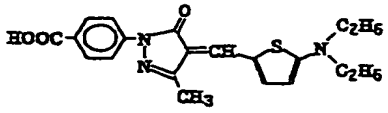
(II－１３)



(II－１４)



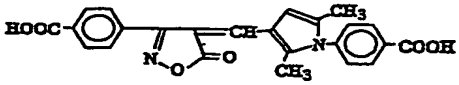
(II－１５)



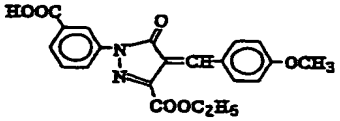
【００２１】

【化９】

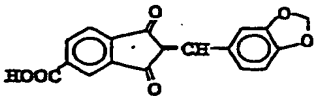
(II－１６)



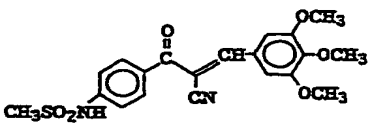
(II－１７)



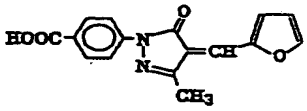
(II－１８)



(II－１９)



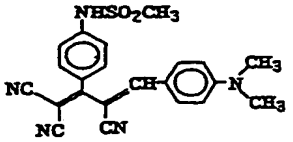
(II－２０)



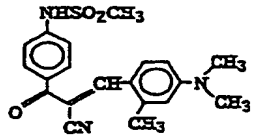
【００２２】

【化１０】

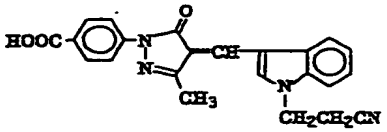
(II－２１)



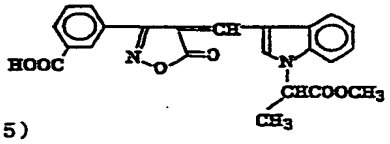
(II－２２)



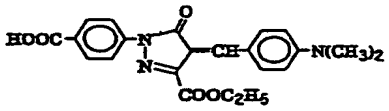
(II－２３)



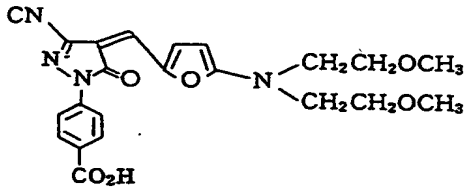
(II－２４)



(II－２５)



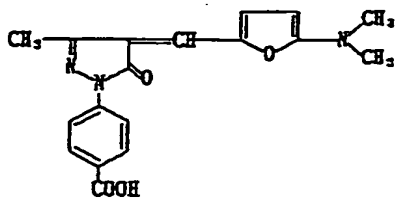
(Ⅱ－26)



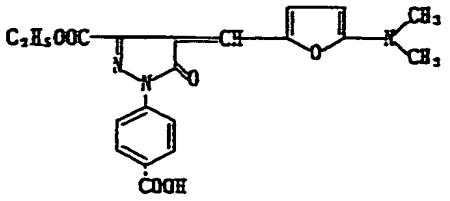
【００２３】

【化１１】

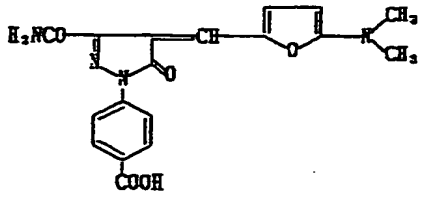
(II－２７)



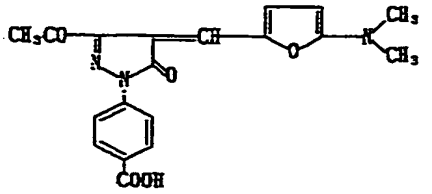
(II－２８)



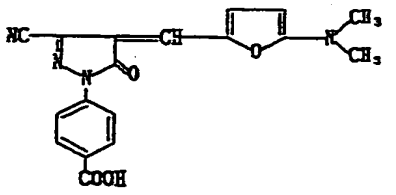
(II－２９)



(II－３０)



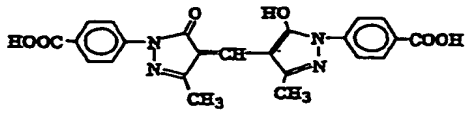
(II－３１)



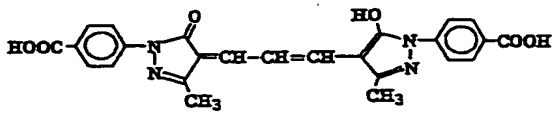
【００２４】

【化１２】

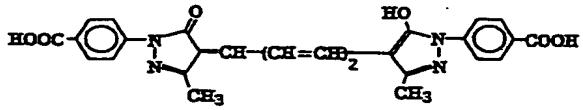
(III-1)



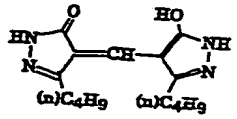
(III-2)



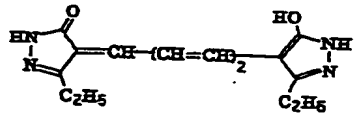
(III-3)



(III-4)



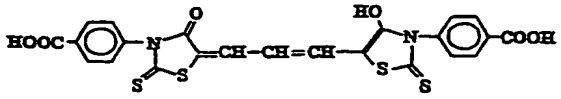
(III-5)



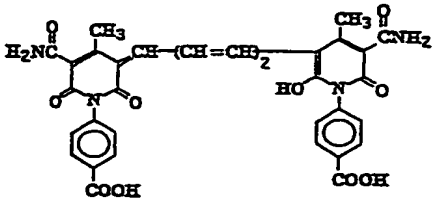
【００２５】

【化１３】

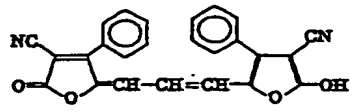
(III-6)



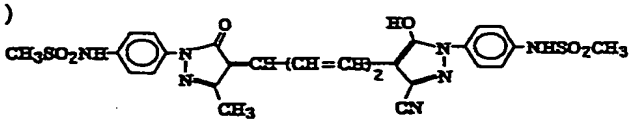
(III-7)



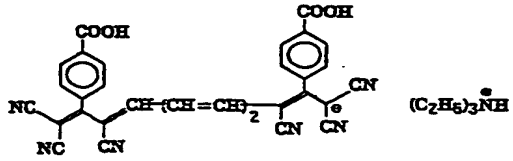
(III-8)



(III-9)



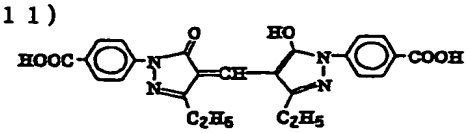
(III-１０)



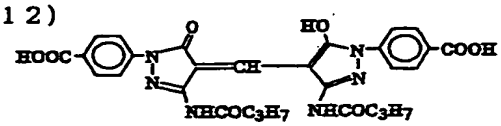
【００２６】

【化１４】

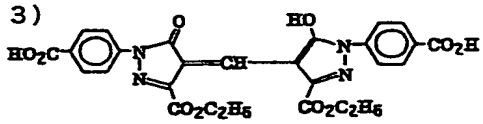
(III-１１)



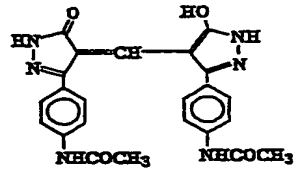
(III-１２)



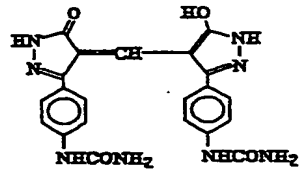
(III-１３)



(III-１４)



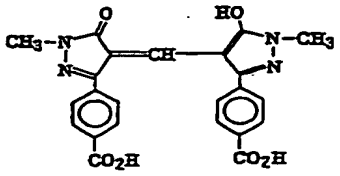
(III-１５)



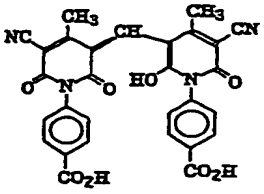
【００２７】

【化１５】

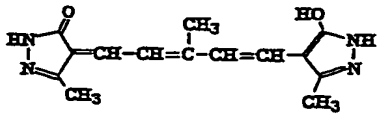
(III-16)



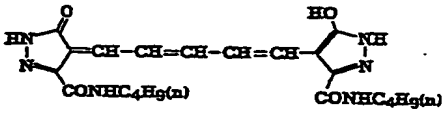
(III-17)



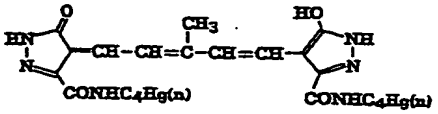
(III-18)



(III-19)



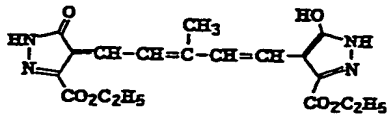
(III-20)



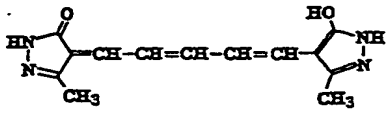
【００２８】

【化１６】

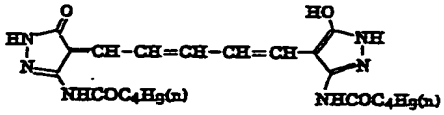
(III-２１)



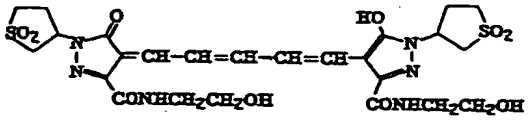
(III-２２)



(III-２３)

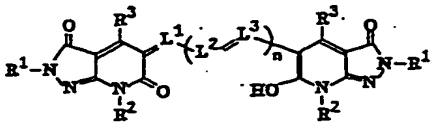


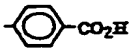
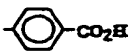
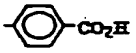
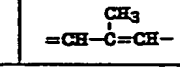
(III-２４)



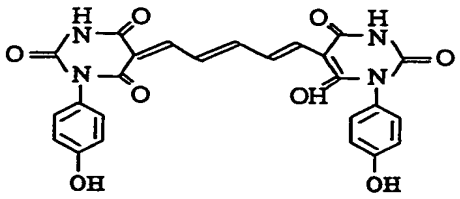
【００２９】

【化１７】



	R^1	R^2	R^3	$=L^1-(L^2=L^3)_n-$
(Ⅲ-25)		H	CH_3	=CH−CH=CH−
(Ⅲ-26)		CH_3	CH_3	=CH−CH=CH−
(Ⅲ-27)		H	CH_3	

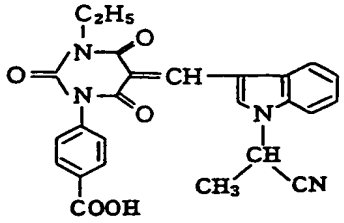
(Ⅲ－28)



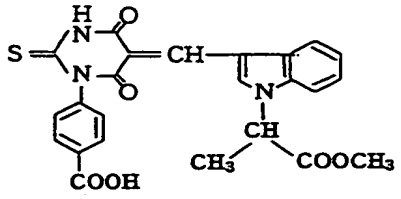
【００３０】

【化１８】

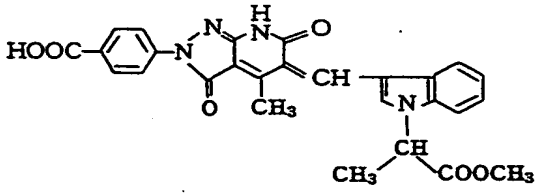
(Ⅷ－１)



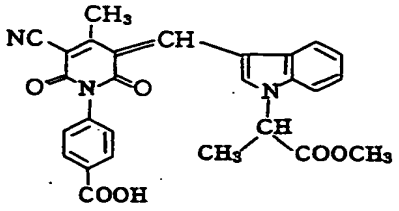
(Ⅷ－２)



(Ⅷ－３)



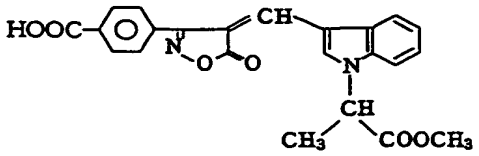
(Ⅷ－４)



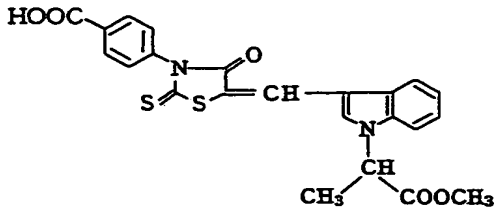
【００３１】

【化１９】

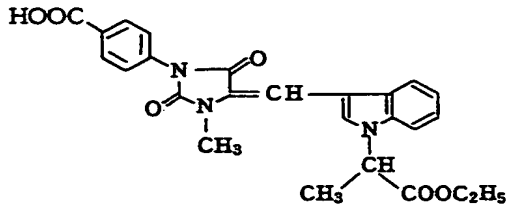
(Ⅷ－５)



(Ⅷ－６)



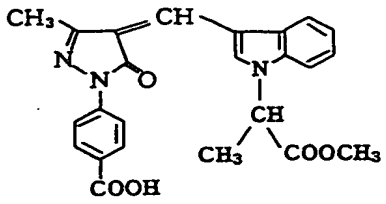
(Ⅷ－７)



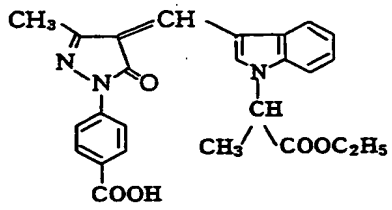
【００３２】

【化２０】

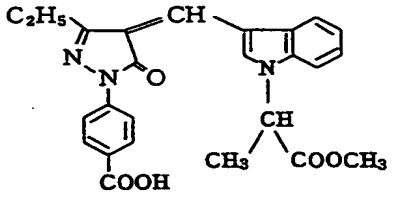
(IX－1)



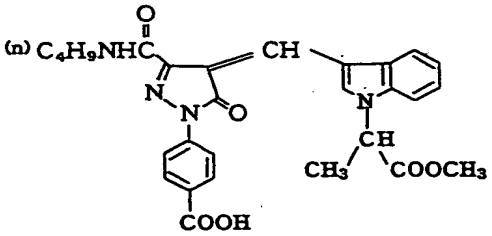
(IX－2)



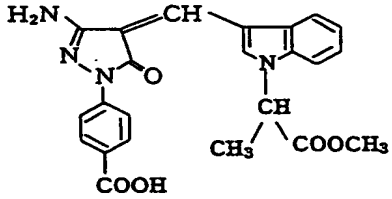
(IX－3)



(IX－4)



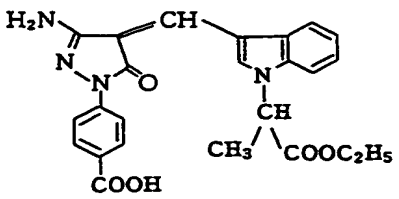
(IX－5)



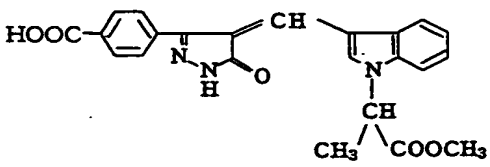
【００３３】

【化２１】

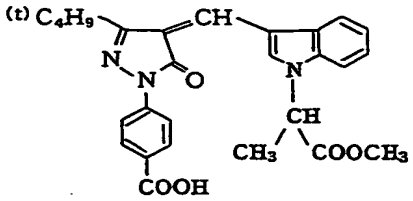
(IX－6)



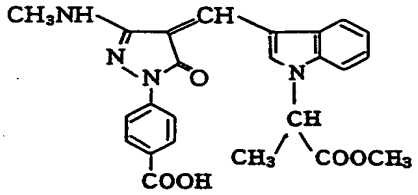
(IX－7)



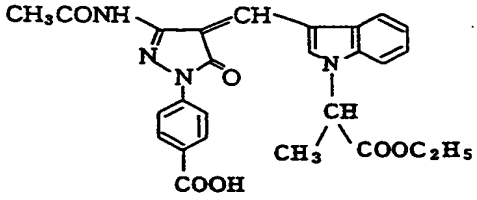
(IX－8)



(IX－9)



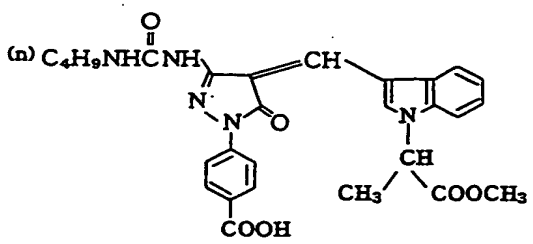
(IX－10)



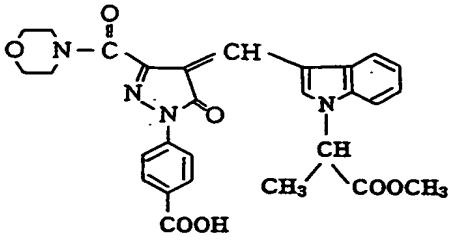
【００３４】

【化２２】

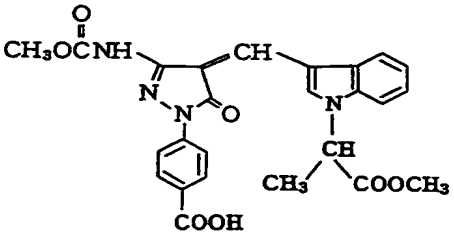
(IX－11)



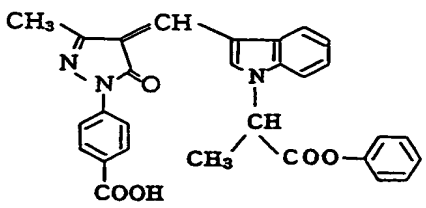
(IX－12)



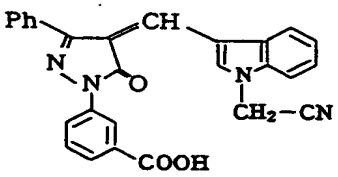
(IX－13)



(IX－14)



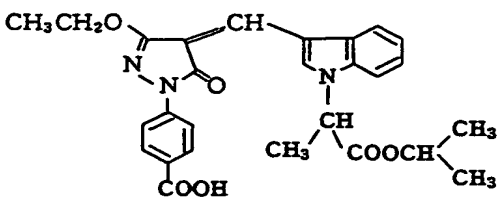
(IX－15)



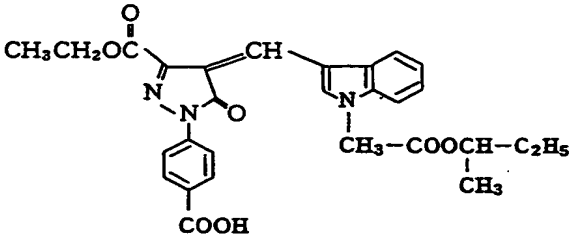
【００３５】

【化２３】

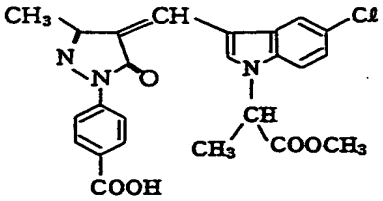
(IX－16)



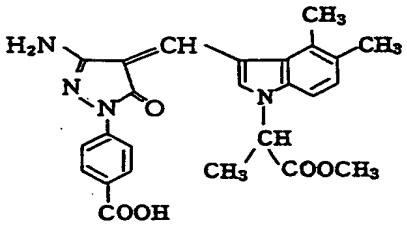
(IX－17)



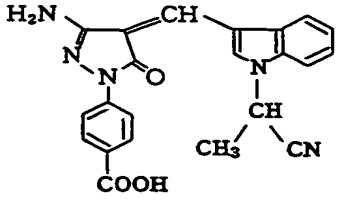
(IX－18)



(IX－19)



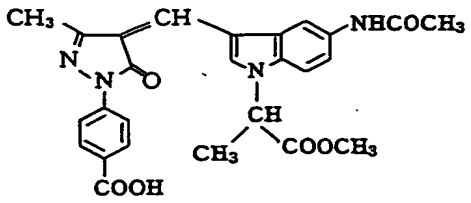
(IX－20)



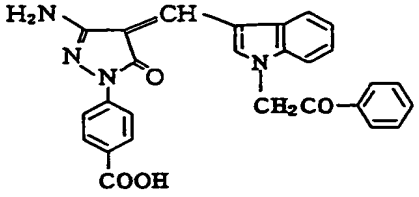
【００３６】

【化２４】

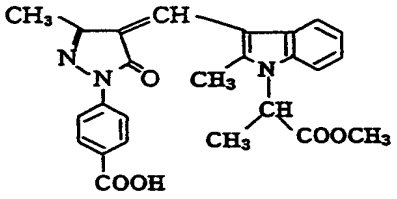
(IX－21)



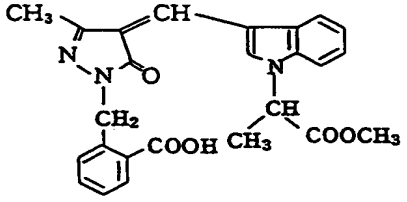
(IX－22)



(IX－23)



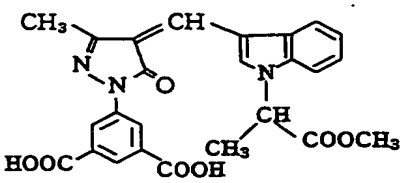
(IX－24)



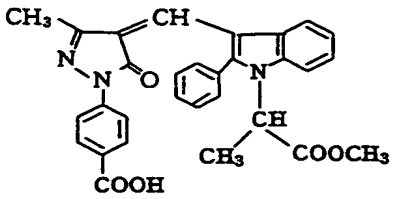
【００３７】

【化２５】

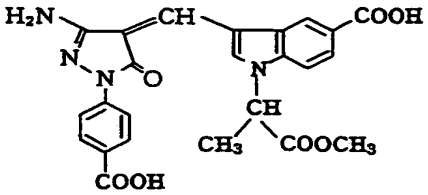
(IX－25)



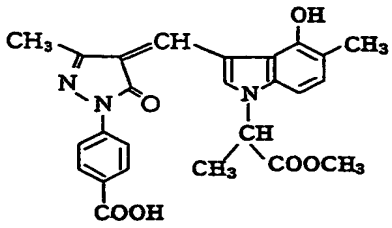
(IX－26)



(IX－27)



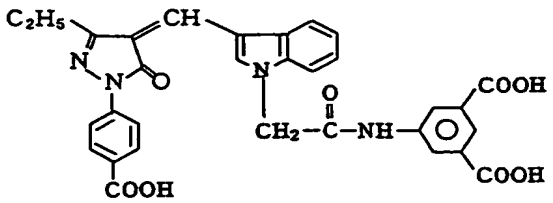
(IX－28)



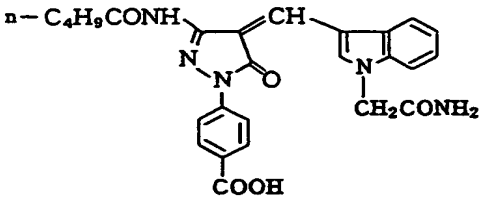
【００３８】

【化２６】

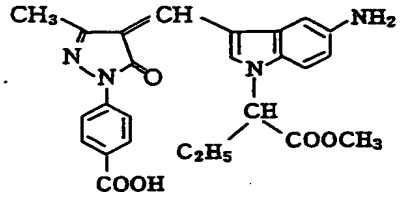
(IX－29)



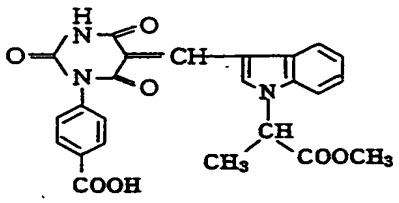
(IX－30)



(IX－31)



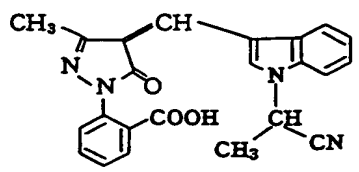
(IX－32)



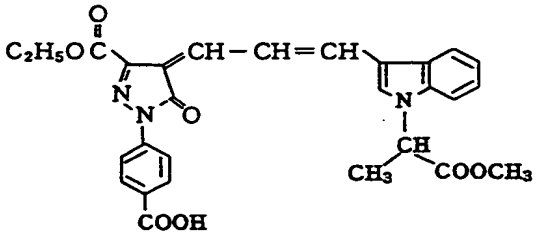
【００３９】

【化２７】

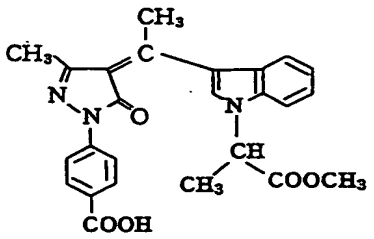
(IX－33)



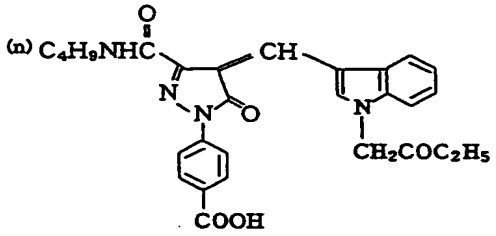
(IX－34)



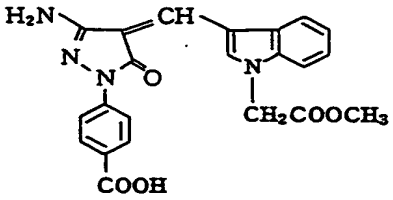
(IX－35)



(IX－36)



(IX－37)



【００４０】

本発明に用いうる分散機としては例えば分散機内に突出させたスクリーンの周りにローターやキャップをつけて回転させ、メディアに遠心力を与え、スクリーン部に到達させる量を減らす試みが特公平２－１０６９９号、特開平６－３１１８９号や実公平６－４１６３８号で開示されており、目つまりに効果がある。しかしこれらでは、スクリーン周辺へのメディアの到達は依然多い。

さらに好ましい分散機は、メディアが存在し、粉砕が起こる粉砕室と、メディ

アを分離し、実質的にメディアがないメディア分離室が分かれているものである。この２部分は、同じ分散容器内にあり、障壁があってもなくてもよく、メディア分離室に入ったメディアは、分離室に設置された撹拌部材やインペラーの遠心力によって、粉砕室に戻されるメディア分離室にはメディアが実質存在しないことが特徴である。このような分散機は実公平６－４１６３８号、実公平７－４６３５３号、ＷＯ９６／３９２５１等に記載されているものが該当する。

本発明方法は、図１の分散機を用いて好適に実施することができる。

図１は分散機の断面図であり、図中、１は粉砕機本体、２は冷却水ジャケット、３は回転主軸４に取り付けた分散用撹拌子である。撹拌子はディスク、ピン付きディスク、偏心ディスク、ピンなどであってよい。７はスラリー（水不溶性写真用有用化合物スラリー）の取り入れ口であり、スラリーはメディアを充填した粉砕室９に導入されて、分散用撹拌子３とメディアにより微細に粉砕される。８は微粉砕スラリーの取り出し口であり、５は８を覆っており分散容器内に突出している。６は主軸４に取り付けられた最も出口側のディスクに取り付けられた棒状の撹拌部材（オーバーキャップ）であり、メディア分離室１０の中に位置し、スクリーン５の出口側側面付近まで伸びており、スクリーン５の全面を覆っている。６の撹拌部材は回転によりメディア分離室に入ったメディアに遠心力を与え、メディアを粉砕室に戻す機能があり、分散中はメディア分離室には実質的にメディアが存在しない。したがって、スクリーンの目つまりを防止できる。

撹拌部材は上記機能があればどのような形でもよい。たとえば羽根型、籠型でもよい。

このような分散機の例としてアシザワ株式会社製アジテータミルＬＭＫがあげられる。

【００４１】

図２は本発明の実施に使用しうる分散機の他の例の断面図であり、図中、１１は冷却水ジャケット、１２は分散機本体、１４は回転主軸１５に取り付けた分散用撹拌子である。撹拌子はディスク、ピン付きディスク、偏心ディスク、ピンなどであってよい。１３はスラリーの取り入れ口であり、スラリーはメディアを充填した粉砕室１８に導入されて、分散用撹拌子１４とメディアにより微細に粉砕

される。１６はセントリーセパレーターと呼ばれるメディア分離室であり、この例では主軸に固定されたディスク２枚とこれらに挟まれたブレード２０からなっている。この回転によりメディア分離室がインペラーとして働き、入ってきたメディアに遠心力を与え、メディアを粉砕室に戻す機能があり、分散中はメディア分離室には実質的にメディアが存在しない。微粒子化スラリーは、円盤の間の取り込み口からはいり、セントリーセパレータを通って主軸内部のスラリーの導路１７を通って取り出される。メディア分離室の構造は、入ってきたメディアがインペラーにより排出されるような機構であればどのようなものでもよい。たとえば上下２枚のディスクは回転せず、中のインペラーが別途あって、これが回転してもよい。

このような分散機の例としてコトブキ技研工業株式会社製ＳＡＭがあげられる。

【００４２】

本発明に用いられる分散機の粉砕室の接液部はジルコニアまたはアルミナを主成分とするセラミック、SiC、SiNから選ばれる素材からなることが好ましい。より好ましくはジルコニア強化アルミナが好ましい。

本発明に用いられる分散機の撹拌部(ディスク、ピンなど)はジルコニア、ポリウレタン、テフロン、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン,またはABSからなる樹脂から選ばれる素材からなることが好ましい。

本発明の方法においてメディアとしては、公知の分散用メディアを用いることができるが、平均粒径が０．３ｍｍ以下０．０２ｍｍ以上、好ましくは０．２ｍｍ以下０．０５ｍｍ以上、より好ましくは０．１ｍｍ以下０．０５ｍｍ以上が好ましい。粒子サイズを下げることで、メディア同士またはメディアと部材の衝突時の過剰な衝突エネルギーを減らし、かつ衝突回数を増やすことで分散効率も上げられる可能性がある。

メディアの密度は高いほど衝撃力が大きく、せん断力も大きいと予想され、分散速度の向上が期待される。硬度は硬い方が衝撃力が大きいと思われるが、破壊に対しては破壊靭性も重要であり、いずれもある程度高い方が好ましい。種々検討の結果メディアの嵩比重は４．０ｇ／ｃｍ^3以上、ビッカース硬度は１０ＧＰ

ａ以上、かつ破壊靭性は５ＭＰａ・$m^{1/2}$が好ましいことがわかった。ビッカース硬度はＪＩＳ　Ｒ１６１０に、破壊靭性はＪＩＳ　Ｒ１６０７にそれぞれ規定されている。

主要なメディアに関するこれらの物性値を表１に示した。嵩比重はジルコニアが高い。アルミナは硬度は高いが破壊靭性が低く、硬いがもろい。ジルコンビーズは硬度、破壊靭性とも劣る。ジルコニアビーズは硬度、靭性とも優れている。

【００４３】

【表１】

表1　　各種ビーズ材料の物性

	ジルコニア	ZS	アルミナ	ガラス	NC	Si_3N_4
嵩比重(g/cm^3)	5.5−6.1	4.6−3.8	3.9	~3.2	3.2	3.2
破壊靭性(MPa.$m^{1/2}$)	6−7	3−4	2−3	2−3	4−6	2−3
ビッカース硬度(GPa)	13−14	7	16−20	~8.8	13−18	25−28

【００４４】

メディアの材質はジルコニア特にテトラゴナル多結晶ジルコニアが好ましい。さらにこれにイットリア、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、アルミナ、セリアがドープされているものも好ましい。さらに好ましくはイットリア又はアルミナがドープされたものが、強度や靭性が高く好ましい。

また、粉砕室におけるメディアの充填率は、好ましくは７０～９０％、より好ましくは７５～８７％である。ここで充填率とは、分散機の粉砕室内部の空間体積に対する最密に充填されたメディアのメディア間の空隙を含めた体積の比率をいう。

本発明方法において、分散物中のメディアまたは分散機に由来する夾雑物は100ppm以下、好ましくは50ppm以下、更に好ましくは10ppm以下である。

本発明方法を適用する水不溶性写真用固体微粒子分散物は固体微粒子の含量３ないし６０重量％であることが好ましく、より好ましくは２０ないし６０重量％、更に好ましくは３２ないし４５重量％であり、残部が分散媒としての水である。

これらの固体微粒子分散物を調製するときは、分散助剤を存在させるのが好ましい。従来知られている分散助剤としては、アルキルフェノキシエトキシエタン

スルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナトリウムオレイルメチルタウライド、ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒド縮重物、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、マレイン酸アクリル酸共重合物、カルボキシメチルセルロース、硫酸セルロース等のアニオン系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリアルキレンオキサイドのブロックポリマーなどのノニオン系分散剤、カチオン系分散剤やベタイン系分散剤があげられる。

【００４５】

また固体微粒子分散物の調製時に分散物の安定化や低粘度化の目的で多糖類、ゼラチンなどの親水性コロイドを共存させることもできる。

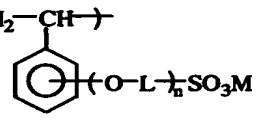
本発明では、分散剤として合成高分子を添加することが好ましい。例えばポリアルキレンオキサイドのブロックポリマーが挙げられる。より好ましくは陰イオン性高分子が好ましい。これらの例として、ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒド縮重物、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、マレイン酸アクリル酸共重合物、カルボキシメチルセルロース、硫酸セルロースが挙げられる。

より好ましくは下記一般式IIに示される高分子が好ましい。

【００４６】

【化２８】

一般式II



【００４７】

（ここでＬは炭素原子１～５０個を有する脂肪族の２価の基を表す。Ｍは水素原子１価の陽イオンを表す。ｎは０または１を表す。）

【００４８】

また数平均分子量は２０００以上１２０００以下より好ましくは４０００以上

８０００以下の範囲が好ましい。

一般に分散剤の分子量が小さいと、吸着が速く分散は速いが脱着も起こりやすいので、分散液の保存時に凝集などが起こりやすい。一方高分子量の分散剤は立体反発による安定化は達成されやすいが、ポリマー鎖間の絡み合いや枯渇凝集を起こす可能性がある。さらに分散時に生じた新たな界面への吸着は遅く、分散は遅い。

【００４９】

分子内にイオン基、極性基、疎水基（疎水ポリマー主鎖、芳香族環）を有する式であらわされる化合物で、数平均分子量が２０００～１２０００程度のものは、新たな界面に吸着する速度が速く、吸着も強く、ポリマー鎖としての立体反発も期待できる。

本発明のように分散速度がきわめて速い場合、特に界面への吸着速度と強さが重要であり、従来の分散方法に比べて本発明の分散剤の分散速度の向上と耐凝集性がより顕著である。

【００５０】

本発明においては高分子と他の低分子の分散剤を併用してもよいし、複数の種類の高分子又は分散剤を併用してもよい。

これらは分散される素材に対し、重量比で2ないし30%、好ましくは5ないし20%用いられる。

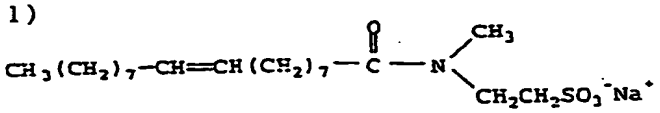
分散助剤の添加時期は上記の範囲で有れば微粒子化前、微粒子化中、微粒子化後のいずれの時期に添加しても良い。

以下に本発明で用いることができる分散助剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

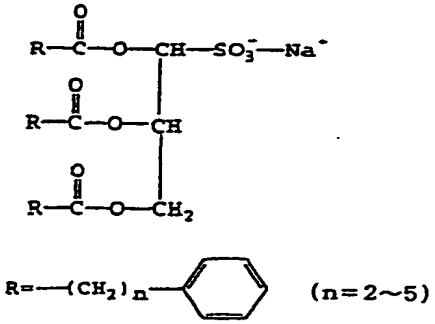
【００５１】

【化２９】

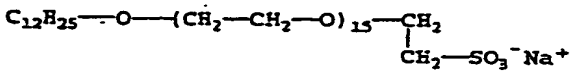
(V－1)



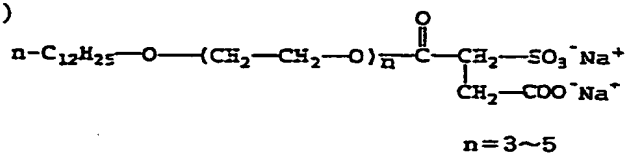
(V－2)



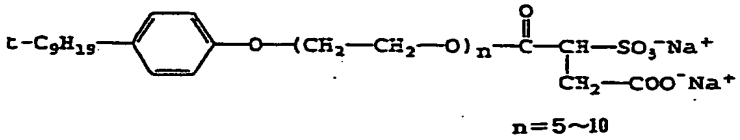
(V－3)



(V－4)



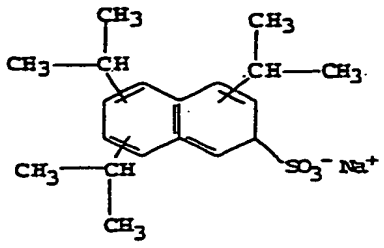
(V－5)



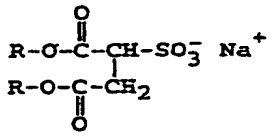
【００５２】

【化３０】

(V－6)

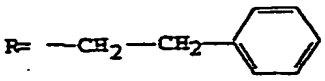


(V－7)

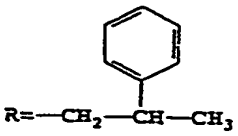


R = $CH(CH_3)C_4H_9$

(V－8)



(V－9)



(V－10)

R=$—CH_2—CH(CH_2CH_3)C_3H_7$

(V－11)

R= $—(CH_2)_nCH_3$ (n=2～5)

【００５３】

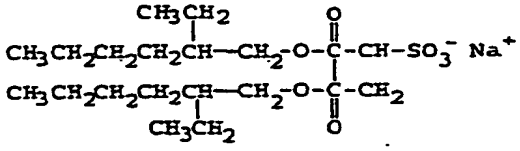
【化３１】

(V－１２)

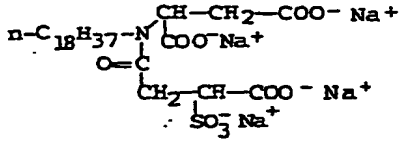


n＝1～3

(V－１３)



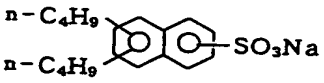
(V－１４)



(V－１５)

$n-C_{12}H_{25}-O-(CH_2-CH_2-O)_{12}-SO_3^-Na^+$

(V－１６)



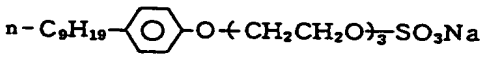
(V－１７)

$CH_3(CH_2)_{10}CH=CHCH_2SO_3Na$

(V－１８)



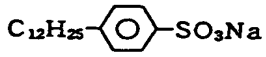
(V－１９)



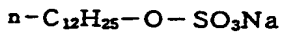
【００５４】

【化３２】

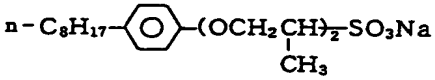
(V－２０)



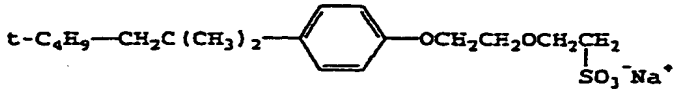
(V－２１)



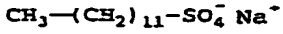
(V－２２)



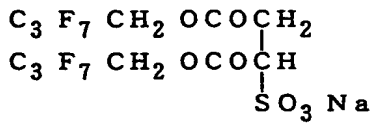
(V－２３)



(V－２４)



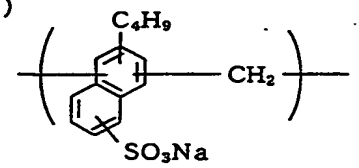
(V－２５)



【００５５】

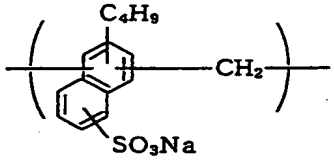
【化３３】

(VI－1)



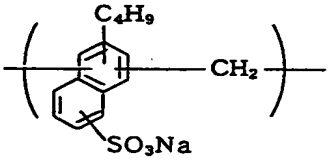
数平均分子量 1600

(VI－2)



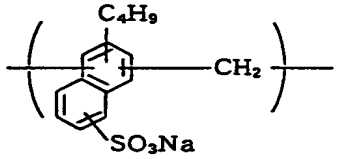
数平均分子量 2900

(VI－3)



数平均分子量 4500

(VI－4)

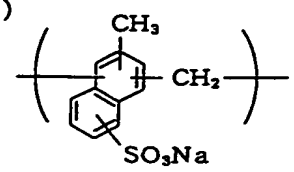


数平均分子量 6700

【００５６】

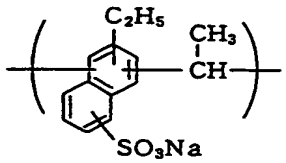
【化３４】

(VI－5)



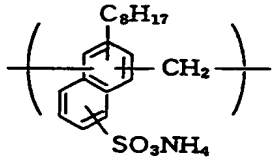
数平均分子量 2300

(VI－6)



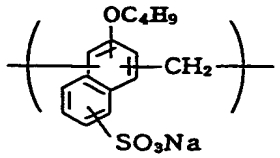
数平均分子量 3400

(VI－7)



数平均分子量 6900

(VI－8)

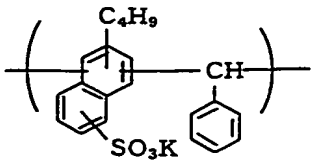


数平均分子量 4200

【００５７】

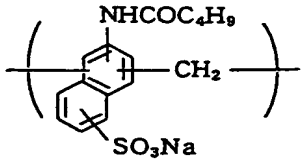
【化３５】

(VI－9)



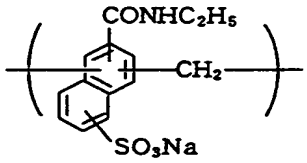
数平均分子量 5500

(VI－10)



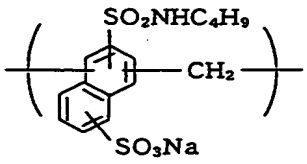
数平均分子量 2400

(VI－11)



数平均分子量 2100

(VI－12)

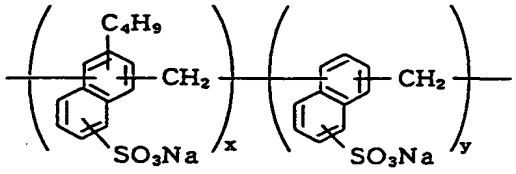


数平均分子量 1700

【００５８】

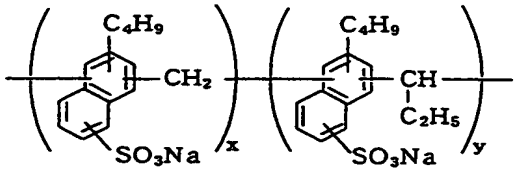
【化３６】

(VI－13)



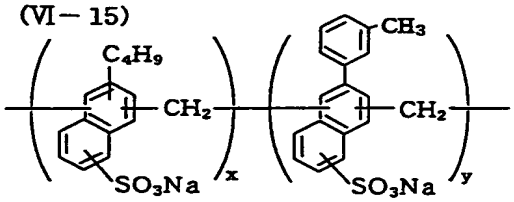
x/y＝75/25(モル分率)　数平均分子量3900

(VI－14)



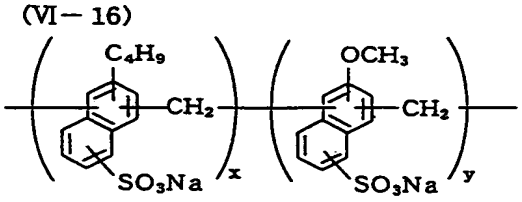
x/y＝50/50(モル分率)　数平均分子量4500

(VI－15)



x/y＝95/5(モル分率)　数平均分子量4000

(VI－16)

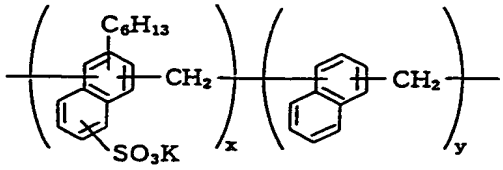


x/y＝60/40(モル分率)　数平均分子量6200

【００５９】

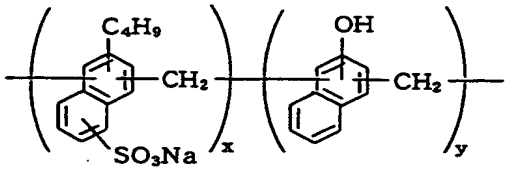
【化３７】

(VI－17)



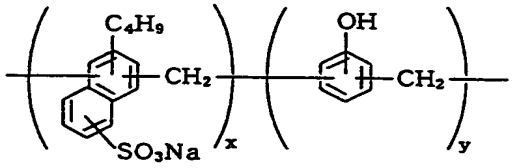
x/y＝50/50(モル分率)　数平均分子量3400

(VI－18)



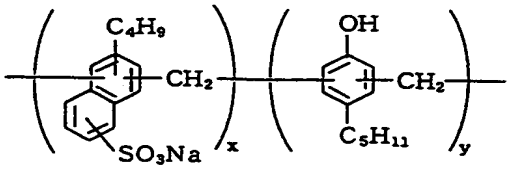
x/y＝60/40(モル分率)　数平均分子量2200

(VI－19)



x/y＝70/30(モル分率)　数平均分子量5300

(VI－20)

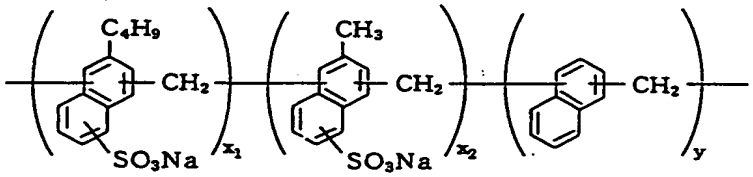


x/y＝80/20(モル分率)　数平均分子量4600

【００６０】

【化３８】

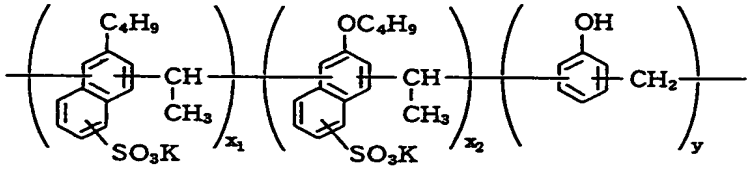
(VI－21)



$x_1/x_2/y$＝60/30/10(モル分率)

数平均分子量4900

(VI－22)



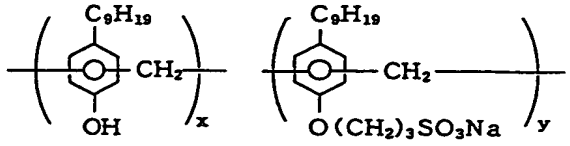
$x_1/x_2/y$＝50/30/20(モル分率)

数平均分子量3300

【００６１】

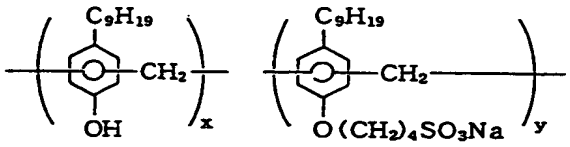
【化３９】

(Ⅶ－１)



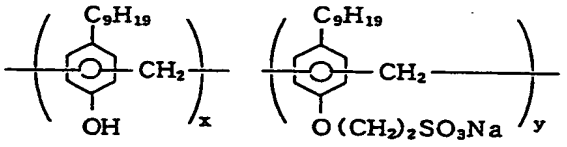
x：y＝50:50　x+y≒6

(Ⅶ－２)



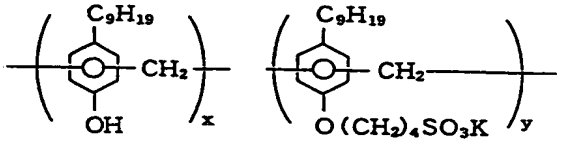
x：y＝55:45　x+y≒7

(Ⅶ－３)



x：y＝20:80　x+y≒6

(Ⅶ－４)

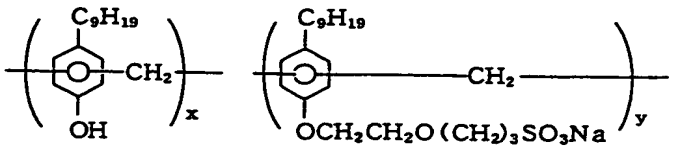


x：y＝75:25　x+y≒6

【００６２】

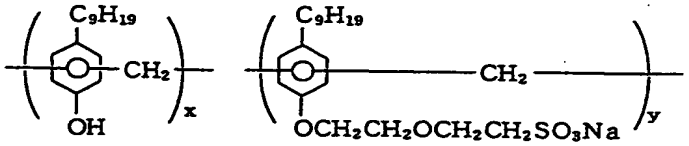
【化４０】

(Ⅶ－５)



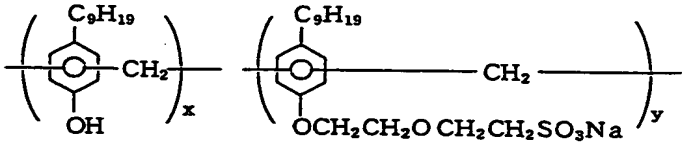
x：y＝５：５　x+y≒６

(Ⅶ－６)



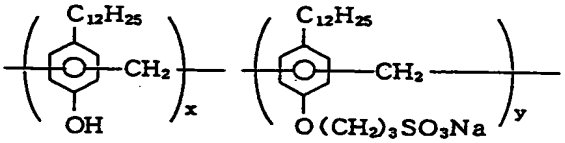
x：y＝２：８　x+y≒10

(Ⅶ－７)



x：y＝２：８　x+y≒25

(Ⅶ－８)

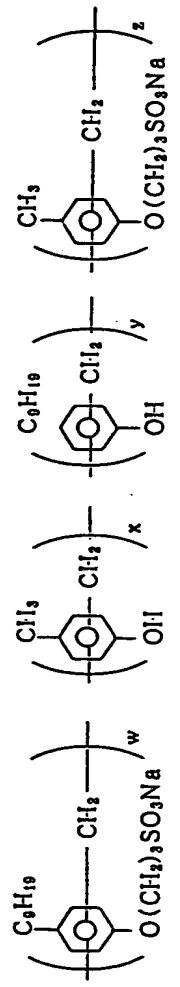


x：y＝１：９　x+y≒10

【００６３】

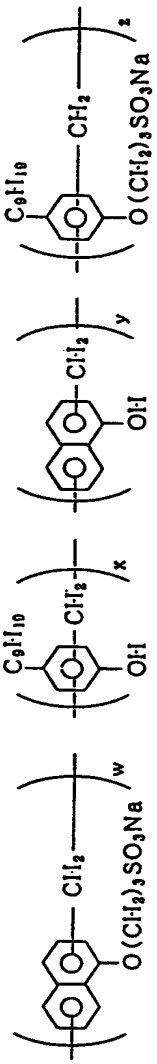
【化４１】

(Ⅶ－9)



(w+z):(x+y)＝5:5　w+x+y+z≒6

(Ⅶ－10)

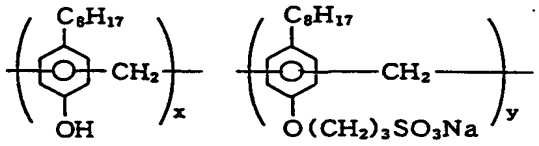


(w+z):(x+y)＝8:2　w+x+y+z≒8

【００６４】

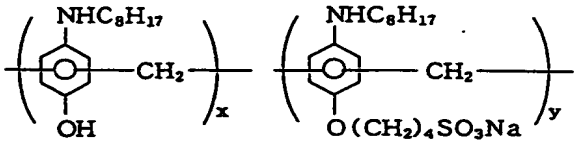
【化４２】

(Ⅶ－11)



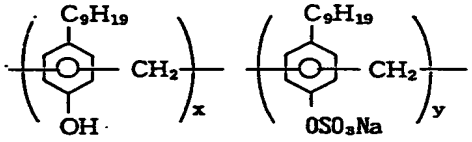
x：y＝4：6　x+y≒8

(Ⅶ－12)



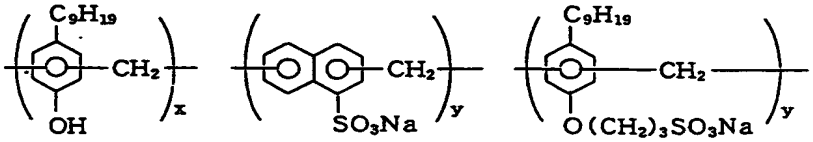
x：y＝5：5　x+y≒4

(Ⅶ－13)



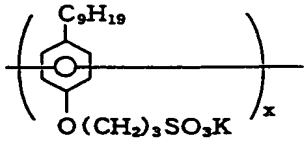
x：y＝6：4　x+y≒6

(Ⅶ－14)



x：y：z＝4：3：3　x+y+z≒6

(Ⅶ－15)

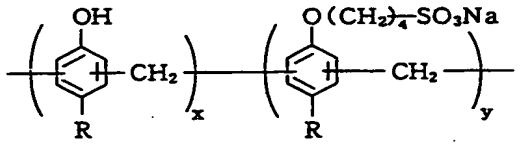


x ≒ 6

【００６５】

【化４３】

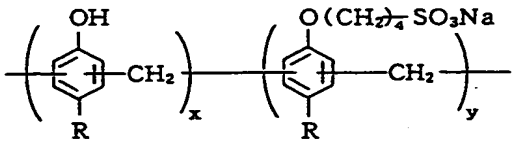
(Ⅶ－16)



x／y＝0/100（モル％）

R＝－C_5H_{11}(t)又は－C_9H_{19}(n)　C_5H_{11}/C_9H_{19}＝75/25（モル％）

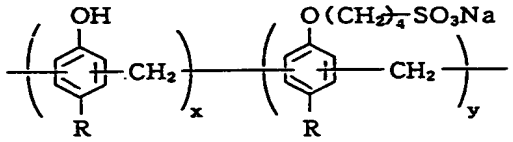
(Ⅶ－17)



x／y＝20/80（モル％）

R＝

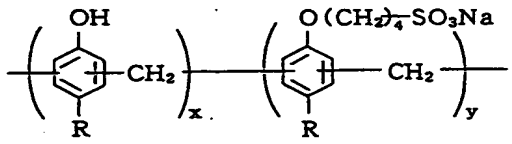
(Ⅶ－18)



x／y＝20/80（モル％）

R＝－C_5H_{11}(t)又は －C_5H_{11}/＝50/50（モル％）

(Ⅶ－19)



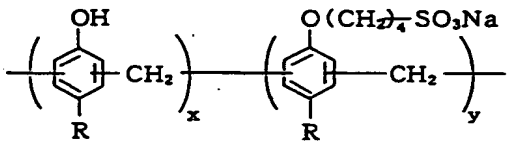
x／y＝20/80（モル％）

R＝－C_4H_9(t)

【００６６】

【化４４】

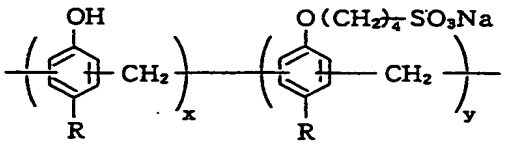
(Ⅶ－20)



x／y＝20/80（モル％）

R＝－C_5H_{11}(t)又は－C_9H_{19}(n)　C_5H_{11}/C_9H_{19}＝100/0（モル％）

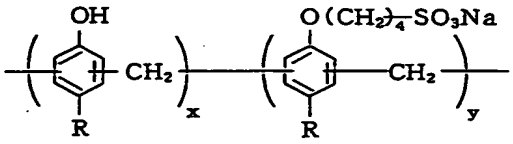
(Ⅶ－21)



x／y＝10/90（モル％）

R＝－C_5H_{11}(t)又は－C_9H_{19}(n)　C_5H_{11}/C_9H_{19}＝50/50（モル％）

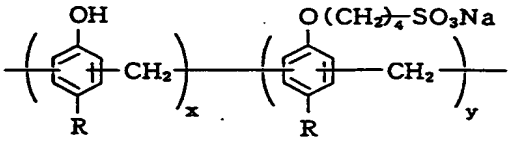
(Ⅶ－22)



x／y＝0/100（モル％）

R＝－C_5H_{11}(t)又は－C_9H_{19}(n)　C_5H_{11}/C_9H_{19}＝100/0（モル％）

(Ⅶ－23)



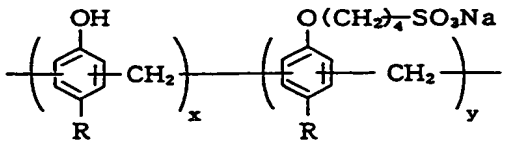
x／y＝0/100（モル％）

R＝－C_5H_{11}(t)又は－C_9H_{19}(n)　C_5H_{11}/C_9H_{19}＝50/50（モル％）

【００６７】

【化４５】

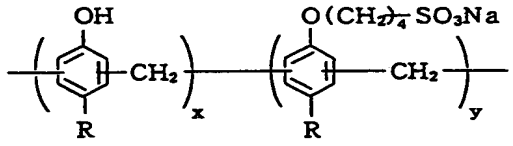
(Ⅶ－24)



x／y＝30/70（モル％）

R＝－C_5H_{11}(t)又は－C_9H_{19}(n)　C_5H_{11}/C_9H_{19}＝50/50（モル％）

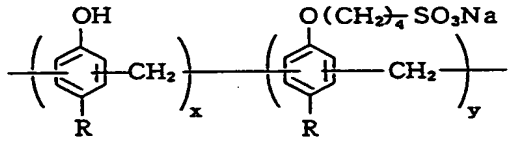
(Ⅶ－25)



x／y＝20/80（モル％）

R＝－C_5H_{11}(t)又は－C_9H_{19}(n)　C_5H_{11}/C_9H_{19}＝25/75（モル％）

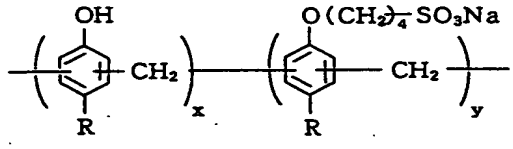
(Ⅶ－26)



x／y＝20/80（モル％）

R＝－C_5H_{11}(t)又は－C_9H_{19}(n)　C_5H_{11}/C_9H_{19}＝50/50（モル％）

(Ⅶ－27)



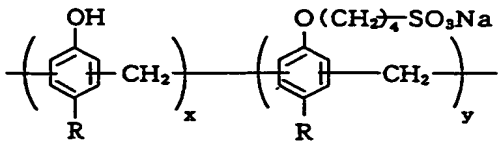
x／y＝20/80（モル％）

R＝－C_5H_{11}(t)又は－C_9H_{19}(n)　C_5H_{11}/C_9H_{19}＝75/25（モル％）

【００６８】

【化４６】

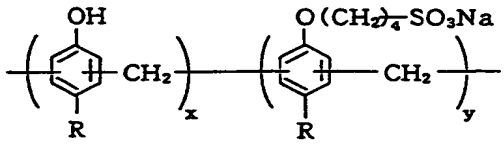
(Ⅶ－28)



x／y＝60/40（モル％）

R＝－C_5H_{11}(t)又は－C_9H_{19}(n)　C_5H_{11}/C_9H_{19}＝100/0（モル％）

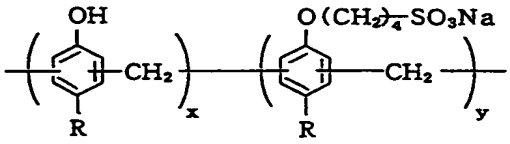
(Ⅶ－29)



x／y＝40/60（モル％）

R＝－C_5H_{11}(t)又は－C_9H_{19}(n)　C_5H_{11}/C_9H_{19}＝50/50（モル％）

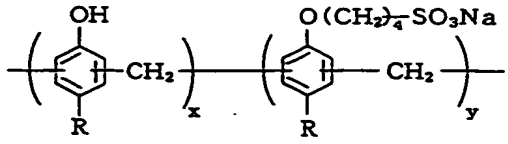
(Ⅶ－30)



x／y＝40/60（モル％）

R＝－C_5H_{11}(t)又は－C_9H_{19}(n)　C_5H_{11}/C_9H_{19}＝75/25（モル％）

(Ⅶ－31)



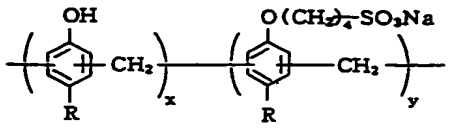
x／y＝40/60（モル％）

R＝－C_5H_{11}(t)又は－C_9H_{19}(n)　C_5H_{11}/C_9H_{19}＝100/0（モル％）

【００６９】

【化４７】

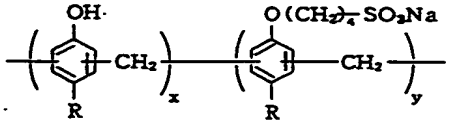
(Ⅶ－32)



x/y＝60/40 (モル%)

R＝－$C_5H_{11}^{(t)}$又は－$C_9H_{19}^{(n)}$　C_5H_{11}/C_9H_{19}＝0/100 (モル%)

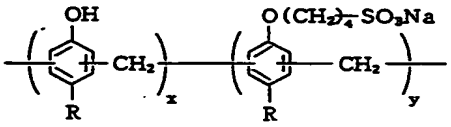
(Ⅶ－33)



x/y＝60/40 (モル%)

R＝－$C_5H_{11}^{(t)}$又は－$C_9H_{19}^{(n)}$　C_5H_{11}/C_9H_{19}＝25/75 (モル%)

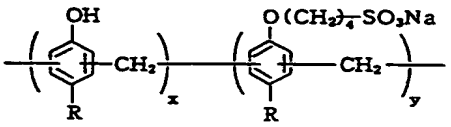
(Ⅶ－34)



x/y＝60/40 (モル%)

R＝－$C_5H_{11}^{(t)}$又は－$C_9H_{19}^{(n)}$　C_5H_{11}/C_9H_{19}＝50/50 (モル%)

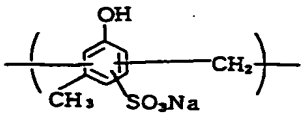
(Ⅶ－35)



x/y＝60/40 (モル%)

R＝－$C_5H_{11}^{(t)}$又は－$C_9H_{19}^{(n)}$　C_5H_{11}/C_9H_{19}＝75/25 (モル%)

(Ⅶ－36)



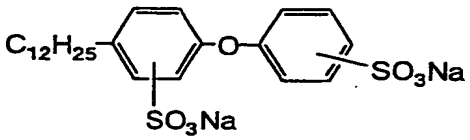
【００７０】

【化４８】

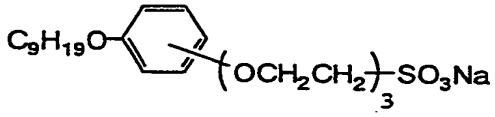
W'-1 $C_{14}H_{29}SO_3Na$

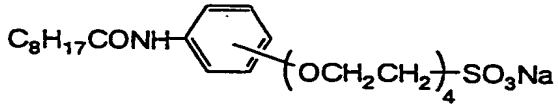
W'-2 $C_{11}H_{23}CH(OH)\text{-}CH_2CH_2SO_3Na$

$C_{11}H_{23}CH{=}CHCH_2SO_3Na$ 40／60(wt)の混合物

W'-3 

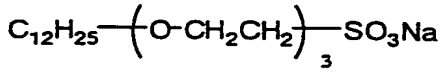
W'-4 $C_{11}H_{23}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$

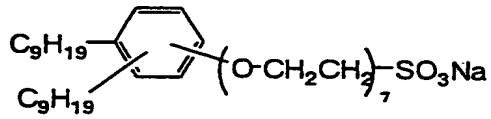
W'-5 

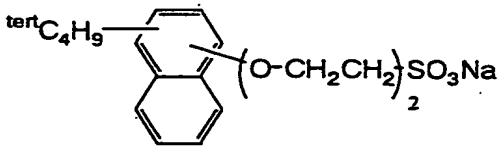
W'-6 

【００７１】

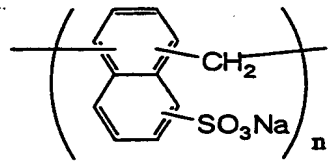
【化４９】

W'-7 

W'-8 

W'-9 

W'-10 $C_{17}H_{33}CON(CH_3)\text{-}CH_2CH_2(O\text{-}CH_2CH_2)_5SO_3Na$

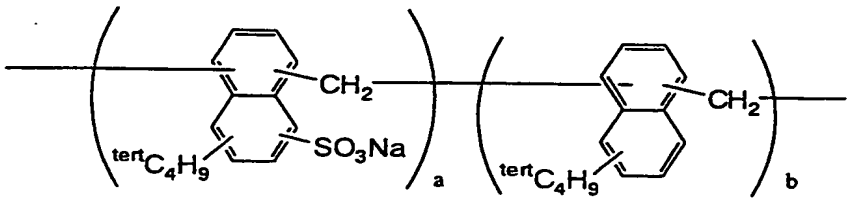
W'-11 

数平均分子量≒1500

【００７２】

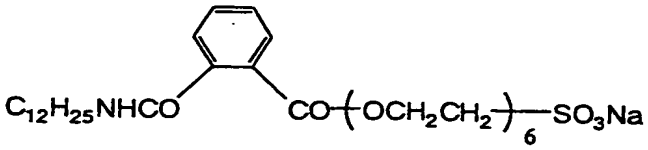
【化５０】

W'-12



数平均分子量≒1500　a／b≒20／80(wt)

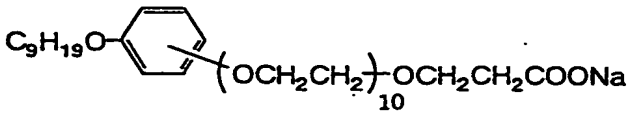
W'-13



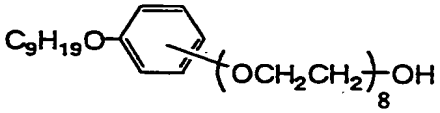
【００７３】

【化５１】

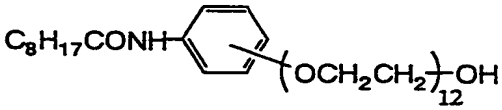
W'-14



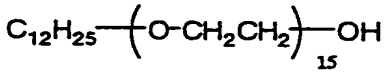
W'-15



W'-16



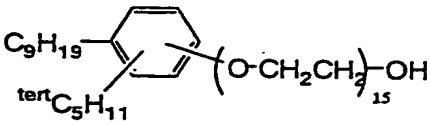
W'-17



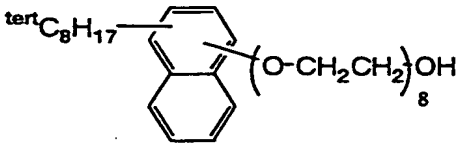
【００７４】

【化５２】

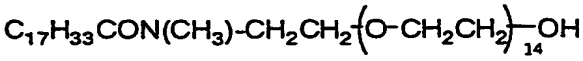
W'-18



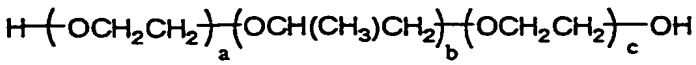
W'-19



W'-20



W'-21

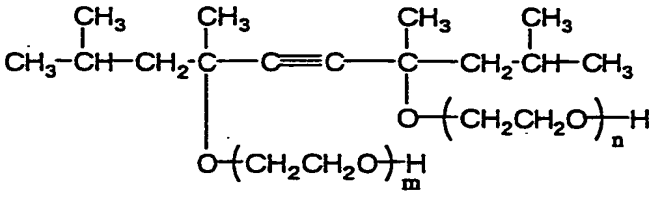


a+c／b = 207／39（重合度）

【００７５】

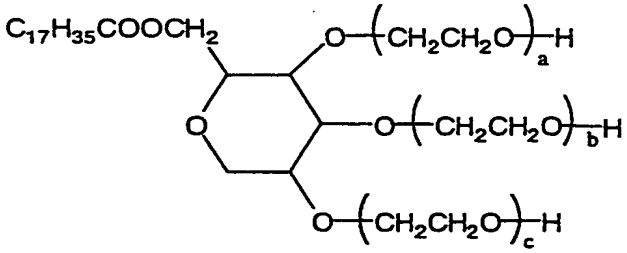
【化５３】

W'-22

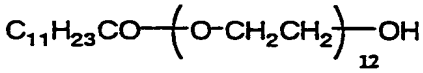


m + n≒10

W'-23



W'-24



W'-25　エマルゲンＬＳ（商品名、花王株式会社製）

W'-26　エマルゲンＭＳ（商品名、花王株式会社製）

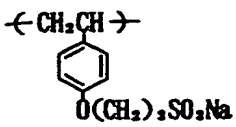
W'-27　SYNPERONIC NCE　（商品名、ＩＣＩ製）

【００７６】

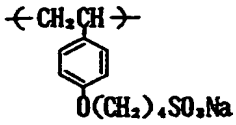
また一般式IIで表される分散剤の具体例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

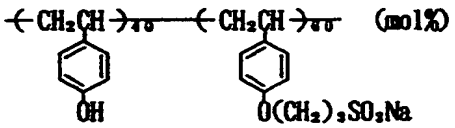
【００７７】

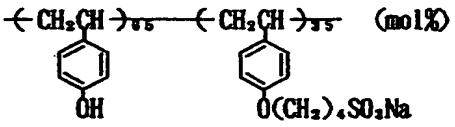
【化５４】

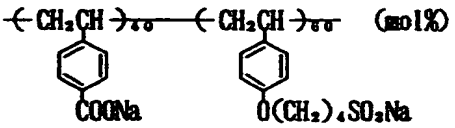
P－1  Mw＝4800

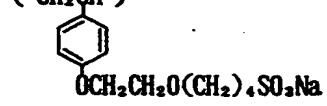
（Mwは重量平均分子量を表わす）

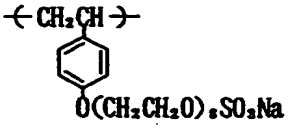
P－2  Mw＝5400

P－3  Mw＝8300

P－4  Mw＝6700

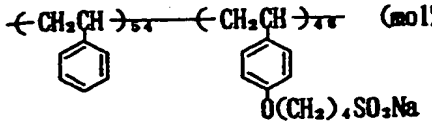
P－5  Mw＝12000

P－6  Mw＝7400

P－7  Mw＝15000

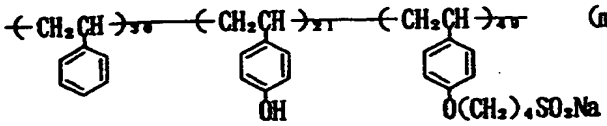
【００７８】

【化５５】

P－8  (mol%)

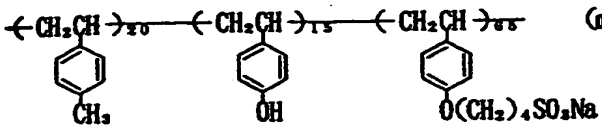
Mw＝4800

P－9

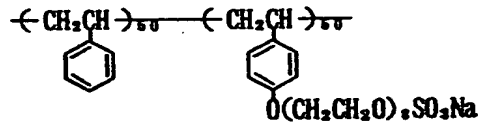
 (mol%)

Mw＝4400

P－10

 (mol%)

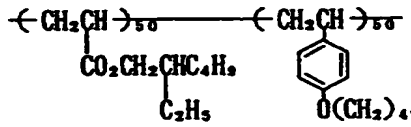
Mw＝7100

P－11  (mol%)

Mw＝9600

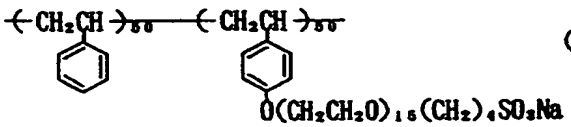
【００７９】

【化５６】

P－12  (mol%)

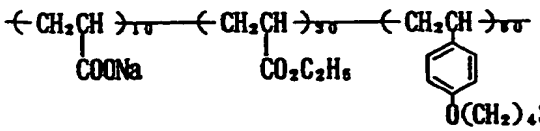
Mw＝14300

P－13

 (mol%)

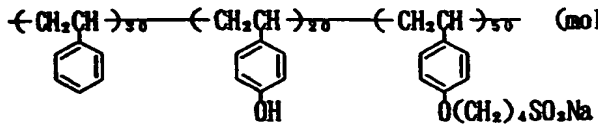
Mw＝35000

P－14

 (mol%)

Mw＝22000

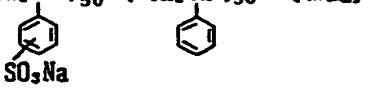
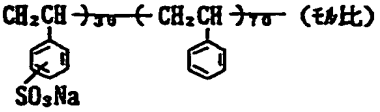
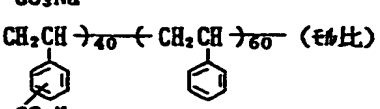
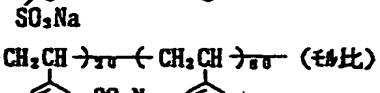
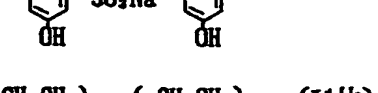
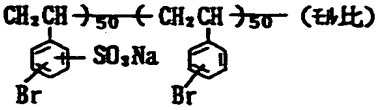
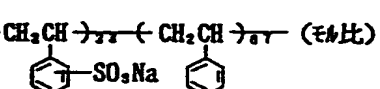
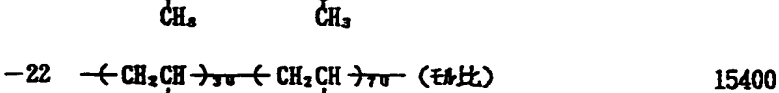
P－15

 (mol%)

Mw＝5800

【００８０】

【化５７】

		Mw（重量平均分子量）
P－16	 （モル比）	19000
P－17	 （モル比）	6800
P－18	 （モル比）	7300
P－19	 （モル比）	4100
P－20	 （モル比）	8200
P－21	 （モル比）	12000
P－22	 （モル比）	15400
P－23	 （モル比）	11400
P－24	 （モル比）	9800

【００８１】

微粒子化後のｐＨは４．５以上８以下が望ましく、微粒子化前、中または後にｐＨを調節するのが好ましい。また分散安定性を付与する目的で、微粒子化前または後に分散液を加熱処理しても良い。

また本発明においては、固体微粒子分散物に親水性コロイド溶液を混合した分散物とすることも好ましい。これにより保存中の沈降を防止したり、そのまま支持体上に塗布し、写真感光材料を作成することができる。この分散物中の写真有

用化合物の含量は、高い方が、製造の生産性が高く、保存の設備が小型化でき、塗布時の乾燥負荷も低く抑えられ得る。この含量は、３重量％以上５０％重量以下、好ましくは７重量％以上、３０重量％以下、より好ましくは１０重量％以上２５重量％以下である。

親水性コロイドとしてはゼラチンが好ましい。

【００８２】

写真感光材料として染料の微粒子を含有してなる層を設けるには、このようにして得た微粒子を適当なバインダー中に分散させることによってほぼ均一な粒子の固体分散物として調製した後、これを所望の支持体上に塗設することによって設けることができる。

上記バインダーは感光性乳剤層や、非感光性層に用いることができる親水性のコロイドであれば特に制限はないが、通常ゼラチンまたはポリビニルアルコールやポリアクリルアミド等の合成ポリマーが用いられる。

【００８３】

本発明方法により調製される固体分散物中の微粒子は、平均粒子径０．００５μｍないし１０μｍ、好ましくは０．０１μｍないし１μｍ、より好ましくは０．０２μｍないし０．５μｍであることが好ましい。

本発明方法により調製される染料の固体微粒子分散物は、ハロゲン化銀写真感光材料において、染料の色相に応じて非感光性親水性コロイド層に含有されるが、該非感光性層が複数層設けられている態様の感光材料においては、これらの複数層に含有させることもできる。

【００８４】

このようなハロゲン化銀感光材料の例としては、Ｘ線感光フィルム、印刷用フィルム、黒白ネガフィルム、カラーネガフィルム、カラー反転フィルム、映画用フィルム、カラーペーパー等をあげることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる種々の技術や無機または有機の素材については一般にはリサーチディスクロージャーNo.308119(1989年)に記載されたものを用いることができる。これに加えて、本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる種々の技術や無機または有機の素材につ

いては、欧州特許第436938A2号の下記の箇所及び下記に引用の特許に記載されている。

【００８５】

項　　目	該　当　箇　所
１）層構成	第１４６頁３４行目～第１４７頁２５行目
２）ハロゲン化銀乳剤	第１４７頁２６行目～第１４８頁１２行目
３）イエローカプラー	第１３７頁３５行目～第１４６頁３３行目、第１４９頁２１行目～２３行目
４）マゼンタカプラー	第１４９頁２４行目～第２８行目；欧州特許第４２１，４５３Ａ１号の第３頁５行目～第２５頁５５行目
５）シアンカプラー	第１４９頁２９行目～３３行目；欧州特許第４３２，８０４Ａ２号の第３頁２８行目～第４０頁２行目
６）ポリマーカプラー	第１４９頁３４行目～３８行目；欧州特許第４３５，３３４Ａ２号の第１１３頁３９行目～第１２３頁３７行目
７）カラードカプラー	第５３頁４２行目～第１３７頁３４行目、第１４９頁３９行目～４５行目
８）その他の機能性カプラー	第７頁１行目～第５３頁４１行目、第１４９頁４６行目～第１０頁３行目；欧州特許第４３５，３３４Ａ２号の第３頁１行目～第２９頁５０行目

【００８６】

９）防腐・防黴剤	第１５０頁２５行目～２８行目
１０）ホルマリンスカベンジャー	第１４９頁１５行目～１７行目
１１）その他の添加剤	第１５３頁３８行目～４７行目；欧州特許第４２１，４５３Ａ１号の第７５頁２１行目～第８４頁５６行目、第２７頁４０行目～第３７頁４０行目
１２）分散方法	第１５０頁４行目～２４行目

13）支持体　第１５０頁３２行目～３４行目

14）膜厚・膜物性　第１５０頁３５行目～４９行目

15）発色現像・黒白現像・かぶらせ工程　第１５０頁５０行目～第１５１頁４７行目；欧州特許第４４２，３２３Ａ２号の第３４頁１１行目～５４行目、第３５頁１４行目～２２行目

16）脱銀工程　第１５１頁４８行目～第１５２頁５３行目

17）自動現像機　第１５２頁５４行目～第１５３頁２行目

18）水洗・安定工程　第１５３頁３行目～３７行目

【００８７】

【実施例】

以下本発明を実施例に従って説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【００８８】

実施例１

（固体微粒子分散物Ｓ－１～１８の作成）

化合物IX－１のウエットケーキ（17.6重量％の水を含む）	2.80kg
化合物Ｖ－１２（３１重量％の水溶液）	0.376kg
防腐剤（Ａ）（７％水溶液）	0.011kg
水	4.02kg
計	7.21kg

NaOHでｐＨ＝７．２に調整。

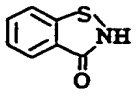
上記組成のスラリーをディゾルバーで撹拌して粗分散した後表２に記載の条件で分散し、下記分散液の吸光度比が0.4になるまで分散し、固体微粒子分散物Ｓ－１～Ｓ－１８を得た。ただしＳ－９、Ｓ-１０、Ｓ-１１、Ｓ－１２は、分散液の吸収は測定せずＳ-７と同じ分散時間で終了した。S-１４は吸光度比が0.17になるまで分散した。なお、これらの固体微粒子のスラリーの分散粒子の分散処理前の径は、ものによって違うが、約５０～約１００μｍである。

得られた固体微粒子分散物の性能は表３に示した。

防腐剤Ａ

【００８９】

【化５８】



【００９０】

【表２】

表2

分散液	分散機	メディア分離方法	メディア 材質[1]	メディア 平均径[mm]	メディア 充填率[%]	周速	染料
S-1 比較例	UVX-2[2]	ギャップセパレータ	アルミナ	0.6	87	10	IX-1
S-2 〃	〃	〃	イットリアトープジルコニア	0.6	〃	〃	〃
S-3 〃	アジテータミルLMK[3]	スクリーンオーバーキャップ	アルミナ	0.6	80	〃	〃
S-4 〃	〃	〃	イットリアトープジルコニア	1	〃	〃	〃
S-5 〃	〃	〃	〃	0.6	〃	〃	〃
S-6 〃	〃	〃	〃	0.4	〃	〃	〃
S-7 本発明	〃	〃	〃	0.3	〃	〃	〃
S-8 〃	〃	〃	〃	0.1	〃	〃	〃
S-9 〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	III-2
S-10 〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	III-3
S-11 〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	III-5
S-12 〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	III-25
S-13 〃	SAM[4]	セントリーセパレータ	〃	0.3	〃	〃	IX-1
S-14 〃	〃	〃	〃	0.1	〃	〃	〃
S-15 〃	〃	〃	〃	〃	〃	12	〃
S-16 〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
S-17 〃	〃	〃	〃	0.05	〃	〃	〃
S-18比較例	LME[5]	〃	ジルコン	0.4	〃	10	〃

1)使用したアルミナの嵩密度は3.8g/cm^3,ビッカース硬度は15GPa,破壊靭性は3.7MPam$^{1/2}$
使用したジルコニアの嵩密度は6.0g/cm^3,ビッカース硬度は14GPa,破壊靭性は7.0MPam$^{1/2}$
使用したジルコンの嵩密度は3.8g/cm^3,ビッカース硬度は7GPa,破壊靭性は4.0MPam$^{1/2}$
2)UVX-2(商品名、アイメックス社)
3)アジテーターミル LMK－4(商品名、アシザワ製)(粉砕室の容量は4L、ディスク径は100mm)
4)SAM－1(商品名、コトブキ技研工業製)(粉砕室の容量は1L、ピン長は70mm)
5)LME-2(商品名、Netzsch製)(粉砕室の容量は2L)

【００９１】

【表３】

表3

分散液	平均滞留時間[分]	夾雑物[ppm]	面欠陥数(相対値)	分散物の平均粒子サイズ(μm)
S-1 比較例	250	300	250	0.30
S-2 〃	50	120	25	〃
S-3 〃	250	95	7	0.29
S-4 〃	100	70	4	〃
S-5 〃	50	50	2	〃
S-6 〃	40	40	1	〃
S-7 本発明	22	5.0	0	〃
S-8 〃	6	1.0	0	〃
S-9 〃	6	1.0	0	0.28
S-10 〃	6	1.0	0	〃
S-11 〃	6	1.0	0	0.29
S-12 〃	6	1.0	0	〃
S-13 〃	7	0.8	0	〃
S-14 〃	4	0.3	0	〃
S-15 〃	3	0.3	0	〃
S-16 〃	12	0.3	0	0.08
S-17 〃	6	0.2	0	〃
S-18比較例*	260	300	300	0.29

*:分散中に内圧の上昇が観察された。

【００９２】

分散機は粉砕室内壁は全てジルコニア強化アルミナ、ディスクまたはピン、ギャップセパレータ、セントリーセパレータまたはスクリーン（孔径０．０５ｍｍ）はジルコニア製である。

（塗膜欠陥の評価）

分散物にゼラチンを添加し透明TAC上に塗設して、一定面積当たりの欠陥の数を計測した。

（磨耗物の定量）

分散液中のZr,AlをICP発光分光法で定量しメディアないし分散機由来の夾雑物量を計算した。

（粒子サイズ測定）

分散物の平均粒子サイズをマイクロトラックＵＰＡ・ＨＲＡ（日科機（株）製）で測定した。

（分散液の吸収）

分散液をそれぞれ写真有用化合物が16ppmになるように希釈し、可視域での最大吸光度(A1)と、A1に対し、最大吸光度を与える波長よりも長波の波長500nmでの吸光度(A2)の比(A2/A1)を求めた。

【００９３】

本発明の固体微粒子分散物は、メディアからの夾雑物が少なく、欠陥がない。また小サイズのメディアを使えるので、さらに微細化、粗大粒子の減少が可能である。これらの固体微粒子分散物を以下の実施例のハロゲン化銀写真感光材料の作成に用いた。

実施例２

（固体微粒子分散物Ｔ－１～１６の作成）

実施例１の方法にしたがって表４に記載の組成の分散物を表に記載の条件で分散し、固体微粒子分散物Ｔ－１～１６を得た。

（安定性の評価）

分散物を４０℃１４日静置後粒子サイズを測定した。

結果を表５に示した。

【００９４】

【表４】

表4

分散物	分散機	メディア 材質	メディア 平均粒径(mm)	メディア 充填率(%)	周速(m/s)	染料	分散剤 種類	分散剤 使用量(染料固形分あたり)
T-1(比較例)	UVX-2	イットリアトーブジルコニア	0.5	87	10	IX-1	V-12	6%
T-2(本発明)	LMK-4	〃	0.1	80	〃	〃	〃	〃
T-3(本発明)	〃	〃	〃	〃	〃	〃	X-1	10%
T-4(本発明)	〃	〃	〃	〃	〃	〃	X-2	〃
T-5(本発明)	〃	〃	〃	〃	〃	〃	X-3	〃
T-6(本発明)	〃	〃	〃	〃	〃	〃	X-4	〃
T-7(本発明)	〃	〃	〃	〃	〃	〃	X-5	〃
T-8(本発明)	〃	〃	〃	〃	〃	〃	X-6	〃
T-9(本発明)	〃	〃	〃	〃	〃	〃	X-7	30%
T-10(本発明)	SAM-1	〃	0.05	〃	12	〃	V-12	6%
T-11(本発明)	〃	〃	〃	〃	〃	〃	X-1	10%
T-12(本発明)	〃	〃	〃	〃	〃	〃	X-2	〃
T-13(本発明)	〃	〃	〃	〃	〃	〃	X-3	〃
T-14(本発明)	〃	〃	〃	〃	〃	〃	X-4	〃
T-15(本発明)	〃	〃	〃	〃	〃	〃	X-5	〃
T-16(本発明)	〃	〃	〃	〃	〃	〃	X-7	30%

【００９５】

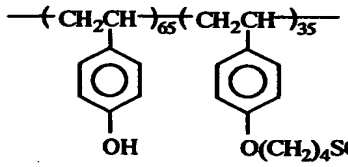
【表５】

表5

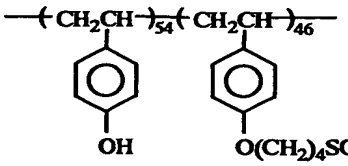
分散物	平均滞留時間(分)	分散物の平均粒子サイズ(μm)		
		作成直後	40℃14日静置後	粒子サイズの変化率(%)
T-1(比較例)	250	0.30	0.37	23
T-2(本発明)	6	0.29	0.38	31
T-3(本発明)	4	0.28	0.31	11
T-4(本発明)	〃	〃	〃	〃
T-5(本発明)	〃	〃	〃	〃
T-6(本発明)	〃	〃	〃	〃
T-7(本発明)	〃	〃	〃	〃
T-8(本発明)	25	〃	0.34	21
T-9(本発明)	12	〃	0.32	14
T-10(本発明)	6	0.08	0.15	88
T-11(本発明)	4	〃	0.08	<10
T-12(本発明)	〃	〃	〃	〃
T-13(本発明)	〃	〃	〃	〃
T-14(本発明)	〃	〃	〃	〃
T-15(本発明)	〃	〃	0.12	50
T-16(本発明)	10	〃	0.13	68

【００９６】

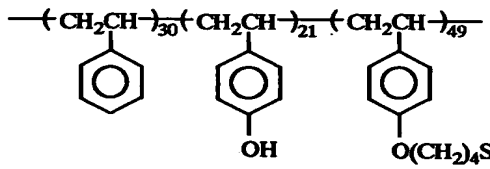
【化５９】

X-1 

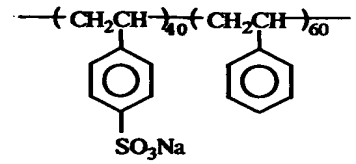
Mw=6700

X-2 

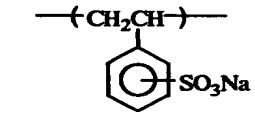
Mw=4800

X-3 

Mw=4400

X-4 

Mw=7300

X-5 

Mw=15000

X-6　ポリビニルピロリドン　Mw=15000

X-7　Dapral GE202　Mw=12500～25000

(分枝カルボン酸部分エステルのブロックコポリマー)

【００９７】

本発明の高分子分散剤は、分散速度が速くなる上、保存中の凝集も防止できる。

さらに本発明の高能率分散時や粒子サイズが小さい場合効果が顕著である。

実施例３

(試料３０１の作製)

下塗りを施した厚み１２７μｍの三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記の組成の各層よりなる多層カラー感光材料を作製し、試料３０１とした。数字は

m^2当りの添加量を表す。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

【００９８】

第１層：ハレーション防止層

分散物Ｓ－１２	III-25として０．２８ｇ
ゼラチン	２．２０ｇ
紫外線吸収剤Ｕ－１	０．２７ｇ
紫外線吸収剤Ｕ－３	０．０８ｇ
紫外線吸収剤Ｕ－４	０．０８ｇ
高沸点有機溶媒Ｏｉｌ－１	０．２９ｇ
カプラーＣ－９	０．１２ｍｇ

第２層：中間層

ゼラチン	０．３８ｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｋ	５．０ｍｇ
紫外線吸収剤Ｕ－２	３．０ｍｇ
高沸点有機溶媒Ｏｉｌ－３	０．０６ｇ
染料Ｄ－４	１０．０ｍｇ

第３層：中間層

黄色コロイド銀	銀量　０．００７ｇ
ゼラチン	０．４０ｇ

【００９９】

第４層：第１赤感性乳剤層

乳剤Ａ	銀量　０．５５ｇ
乳剤Ｂ	銀量　０．２３ｇ
表面をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径０．１１μｍ）	０．０７ｇ
ゼラチン	１．１１ｇ
カプラーＣ－１	０．０４ｇ
カプラーＣ－２	０．０９ｇ

化合物Ｃｐｄ－Ａ		１．０ｍｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｅ		０．１４ｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｋ		２．０ｍｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｈ		４．４ｍｇ
高沸点有機溶媒Ｏｉｌ－２		０．０９ｇ

第５層：第２赤感性乳剤層

乳剤Ｃ	銀量	０．１４ｇ
乳剤Ｄ	銀量	０．２８ｇ
ゼラチン		０．６５ｇ
カプラーＣ－１		０．０５ｇ
カプラーＣ－２		０．１１ｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｅ		０．１０ｇ
高沸点有機溶媒Ｏｉｌ－２		０．０９ｇ

【０１００】

第６層：第３赤感性乳剤層

乳剤Ｅ	銀量	０．５０ｇ
ゼラチン		１．５６ｇ
カプラーＣ－３		０．６３ｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｅ		０．１１ｇ
添加物Ｐ－１		０．１６ｇ
高沸点有機溶媒Ｏｉｌ－２		０．０４ｇ

第７層：中間層

ゼラチン		０．５０ｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｄ		０．０４ｇ
高沸点有機溶媒Ｏｉｌ－３		０．０８ｇ
分散物Ｓ－９	III-2として	０．０７ｇ

【０１０１】

第８層：中間層

黄色コロイド銀	銀量	０．０１ｇ

ゼラチン		１．５６ｇ
化合物Ｃｐｄ－Ａ		０．１２ｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｉ		０．０４ｍｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｊ		０．０７ｇ
高沸点有機溶媒Ｏｉｌ－３		０．１５ｇ

【０１０２】

第９層：第１緑感性乳剤層

乳剤Ｆ	銀量	０．４２ｇ
乳剤Ｇ	銀量	０．３８ｇ
乳剤Ｈ	銀量	０．３２ｇ
表面をかぶらせたコア／シェル型微粒子臭化銀乳剤		
（平均粒径０．１１μｍ）	銀量	０．０８ｇ
ゼラチン		１．５３ｇ
カプラーＣ－７		０．０７ｇ
カプラーＣ－８		０．１７ｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｂ		０．３０ｍｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｃ		２．００ｍｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｋ		３．０ｍｇ
ポリマーラテックスＰ－２		０．０２ｇ
高沸点有機溶媒Ｏｉｌ－２		０．１０ｇ

【０１０３】

第１０層：第２緑感性乳剤層

乳剤Ｉ	銀量	０．１６ｇ
乳剤Ｊ	銀量	０．３４ｇ
ゼラチン		０．７５ｇ
カプラーＣ－４		０．２０ｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｂ		０．０３ｇ
ポリマーラテックスＰ－２		０．０１ｇ
高沸点有機溶媒Ｏｉｌ－２		０．０１ｇ

【０１０４】

第１１層：第３緑感性乳剤層

乳剤Ｋ	銀量	０．４４ｇ
ゼラチン		０．９１ｇ
カプラーＣ－４		０．３４ｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｂ		０．０６ｇ
ポリマーラテックスＰ－２		０．０１ｇ
高沸点有機溶媒Ｏｉｌ－２		０．０２ｇ

【０１０５】

第１２層：イエローフィルター層

分散物Ｓ－１７	IX-1として	０．２４ｇ
黄色コロイド銀		０．０２ｇ
ゼラチン		０．７３ｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｇ		０．０２ｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｊ		０．０４ｇ
高沸点有機溶媒Ｏｉｌ－３		０．０８ｇ
ポリマーＭ－１		０．２３ｇ

【０１０６】

第１３層：第１青感性乳剤層

乳剤Ｌ	銀量	０．３５ｇ
ゼラチン		０．５５ｇ
カプラーＣ－５		０．２０ｇ
カプラーＣ－６		４．００ｇ
カプラーＣ－１０		０．０２ｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｅ		０．０７ｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｋ		０．０３ｍｇ

【０１０７】

第１４層：第２青感性乳剤層

乳剤Ｍ	銀量	０．０６ｇ

乳剤Ｎ	銀量	０．１０ｇ
ゼラチン		０．７５ｇ
カプラーＣ－５		０．３５ｇ
カプラーＣ－６		５．００ｇ
カプラーＣ－１０		０．３０ｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｅ		０．０４ｇ

【０１０８】

第１５層：第３青感性乳剤層

乳剤Ｏ	銀量	０．２０ｇ
乳剤Ｐ	銀量	０．０２ｇ
ゼラチン		２．４０ｇ
カプラーＣ－６		０．０９ｇ
カプラーＣ－１０		０．９０ｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｅ		０．０９ｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｍ		０．０５ｍｇ
高沸点有機溶媒Ｏｉｌ－２		０．４０ｇ
添加物Ｐ－２		０．１０ｇ

【０１０９】

第１６層：第１保護層

ゼラチン	１．３０ｇ
紫外線吸収剤Ｕ－１	０．１０ｇ
紫外線吸収剤Ｕ－２	０．０３ｇ
紫外線吸収剤Ｕ－５	０．２０ｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｆ	０．４０ｇ
化合物Ｃｐｄ－Ｊ	０．０６ｇ
染料Ｄ－１	０．０１ｇ
染料Ｄ－２	０．０１ｇ
染料Ｄ－３	０．０１ｇ
染料Ｄ－５	０．０１ｇ

高沸点有機溶媒Ｏｉ１－２　　０．３７ｇ

【０１１０】

第１７層：第２保護層

微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径０．０６μｍ、ＡｇＩ含量１モル％）

銀量　０．０５ｇ

ゼラチン　１．８０ｇ

化合物Ｃｐｄ－Ｌ　０．８ｍｇ

ポリメチルメタクリレート（平均粒径１．５μ）

５．００ｇ

メチルメタクリレートとメタクリル酸の６：４の共重合体

（平均粒径１．５μ）　０．１０ｇ

シリコーンオイルＳＯ－１　０．０３０ｇ

界面活性剤Ｗ－２　０．０３０ｇ

Ｐ－３　０．１４ｇ

また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤Ｆ－１～Ｆ－１１を添加した。さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤Ｈ－１及び塗布用、乳化用界面活性剤Ｗ－１、Ｗ－３、Ｗ－４、Ｗ－５、Ｗ－６を添加した。

更に防腐、防黴剤としてフェノール、１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン、２－フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、ｐ－ヒドロキシ安息香酸ブチルエステルを添加した。

試料２０１に用いた感光性乳剤は、表６に示した。

【０１１１】

【表６】

表６

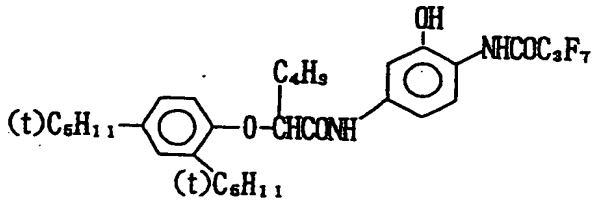
乳剤	球相当径 (μ)	円相当径の変動係数 (%)	全粒子平均アスペクト比	沃度含有率 (モル%)	増感色素 種類	増感色素 添加量 ($\times10^{-4}$ mol/molAg)	増感色素 種類	増感色素 添加量 ($\times10^{-4}$ mol/molAg)	増感色素 種類	増感色素 添加量 ($\times10^{-4}$ mol/molAg)
A	0.20	16	1.8	4.0	S-1	0.1			S-3	0.3
B	0.25	15	3.0	4.0	S-1	0.9			S-3	0.3
C	0.22	14	2.6	4.0	S-1	0.0	S-2	0.2	S-3	0.2
D	0.35	10	3.8	4.0	S-1	0.8	S-2	0.3	S-3	0.2
E	0.40	16	6.0	2.0	S-1	0.7	S-2	0.6	S-3	0.2
F	0.15	15	1.0	3.8	S-4	16.1	S-5	1.5		
G	0.23	14	1.9	3.5	S-4	10.4	S-5	2.0		
H	0.32	11	2.4	3.8	S-4	7.5	S-5	1.4		
I	0.20	11	4.5	3.3	S-4	7.7	S-5	1.4		
J	0.40	16	4.0	3.3	S-4	7.2	S-5	1.4		
K	0.69	20	5.9	2.0	S-4	6.4	S-5	1.2		
L	0.24	14	3.4	4.6	S-6	0.5	S-7	2.5		
M	0.30	10	3.0	4.6	S-6	0.2	S-7	2.0		
N	0.40	9	4.5	1.6	S-6	0.6	S-7	1.8		
O	0.60	16	5.5	1.0	S-6	4	S-7	1.5		
P	0.80	18	25	1.0	S-6	3.4	S-7	1.1		

注1) 上記乳剤は、いずれも金・硫黄・セレンを用いて化学増感されている。
注2) 上記乳剤は、いずれも増感色素を化学増感前に添加している。
注3) 上記乳剤には、化合物F－5、F－7、F－8、F－9、F－10、F－11、F－12、F－13、F－14、F－15を適宜添加している。
注4) 乳剤A、B、I、Jは主平面が(100)、その他は主平面が(111)の3皿{単位平板粒子である。
注5) 乳剤A、B、E、F、I、Pは表面感度よりも内部感度の方が高い乳剤である。
注6) 乳剤E、I、Pは化学増感後塩化銀をエピタキシャル成長させた粒子である。
注7) 乳剤A、E、Fを除く粒子には1粒子あたり10本以上の転位が透過型電子顕微鏡にて観察される粒子である。

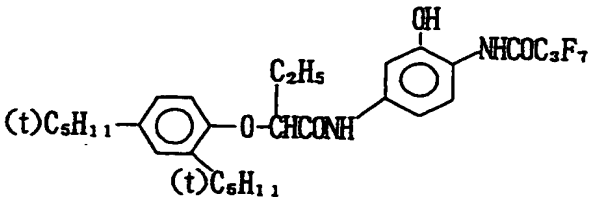
【０１１２】

【化６０】

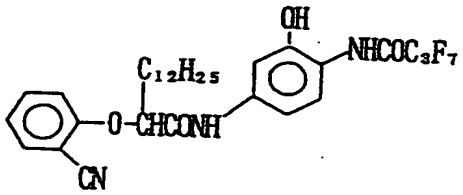
C－1



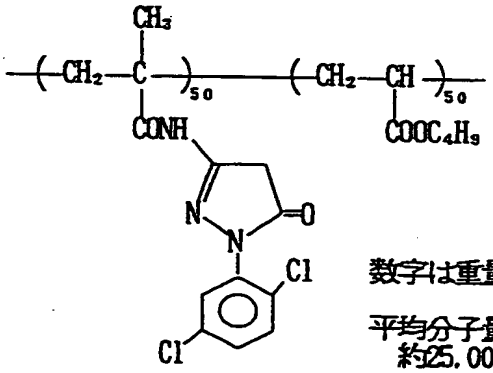
C－2



C－3



C－4



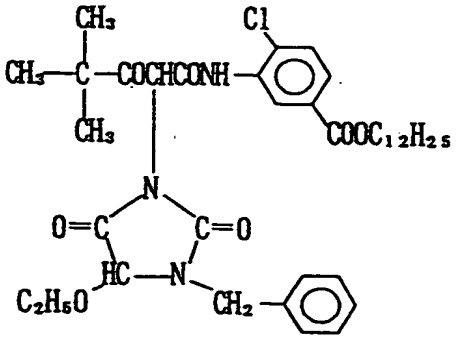
数字は重量%

平均分子量：
約25,000

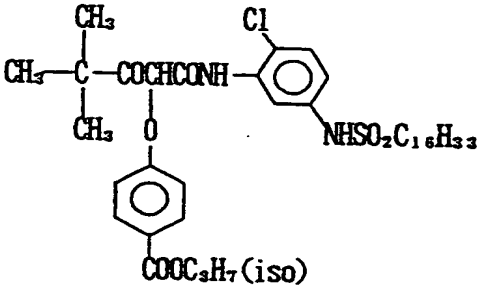
【０１１３】

【化６１】

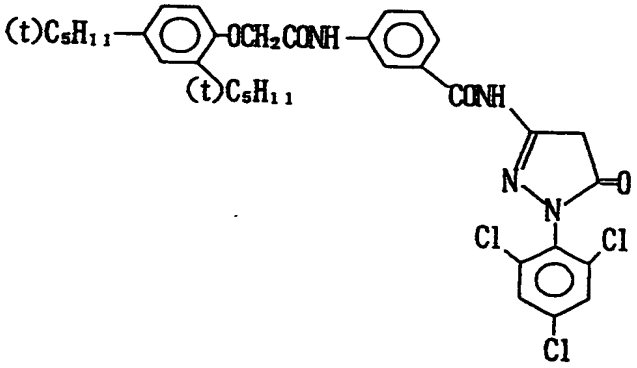
C－5



C－6



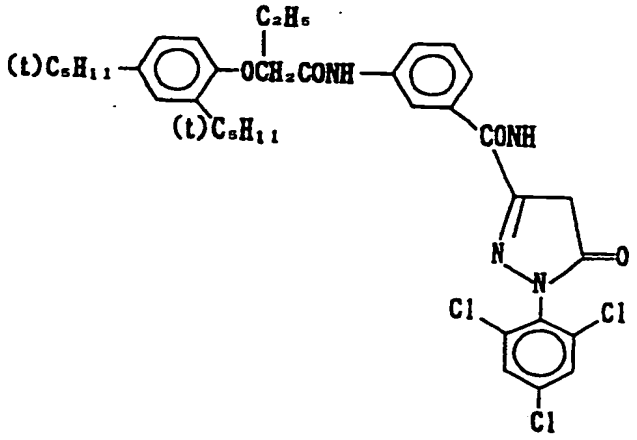
C－7



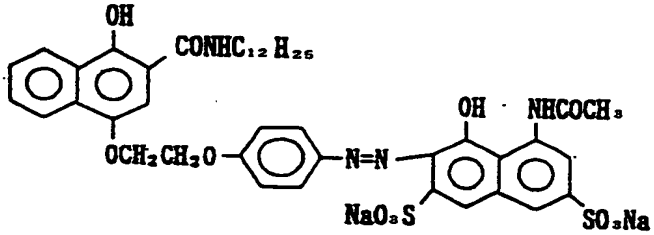
【０１１４】

【化６２】

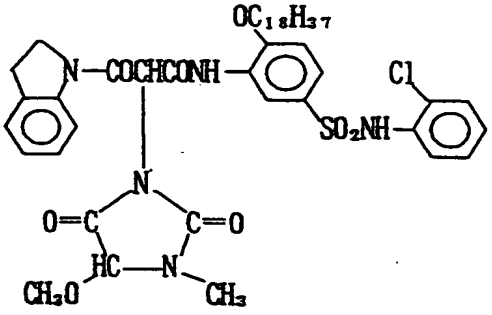
C－8



C－9



C－１０



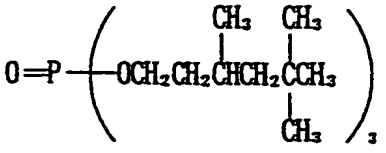
【０１１５】

【化６３】

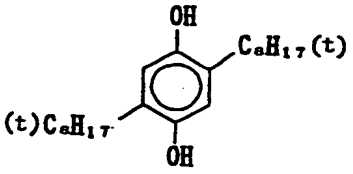
Ｏｉｌ－１　フタル酸ジブチル

Ｏｉｌ－２　リン酸トリクレジル

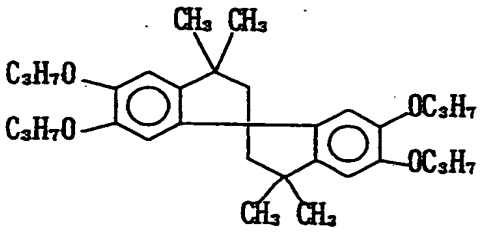
Ｏｉｌ－３



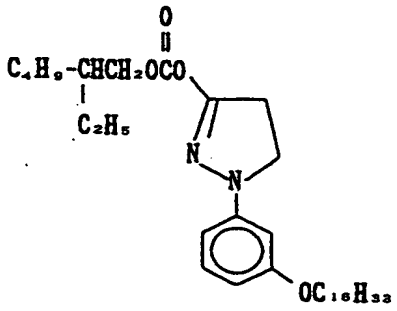
Ｃｐｄ－Ａ



Ｃｐｄ－Ｂ



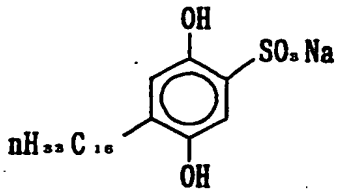
Ｃｐｄ－Ｃ



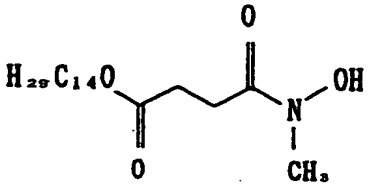
【０１１６】

【化６４】

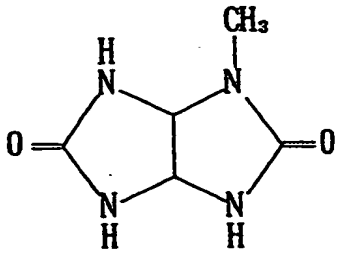
Ｃｐｄ－Ｄ



Ｃｐｄ－Ｅ



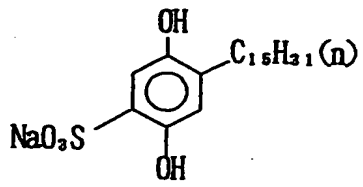
Ｃｐｄ－Ｆ



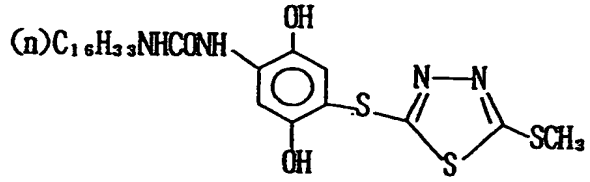
【０１１７】

【化６５】

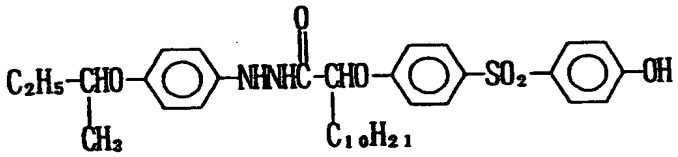
Ｃｐｄ－Ｇ



Ｃｐｄ－Ｈ



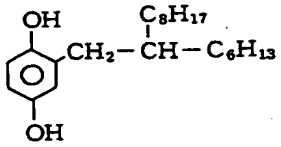
Ｃｐｄ－Ｉ



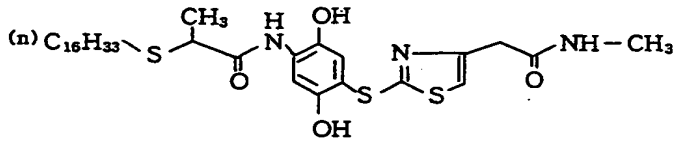
【０１１８】

【化６６】

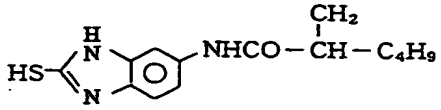
Cpd－J



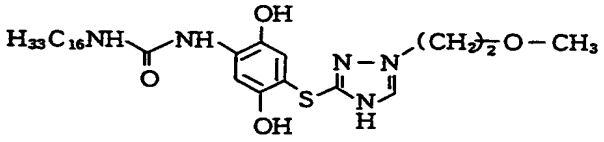
Cpd－K



Cpd－L



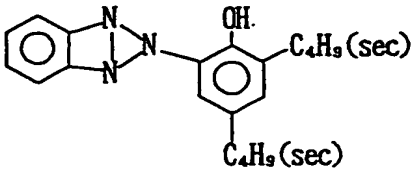
Cpd－M



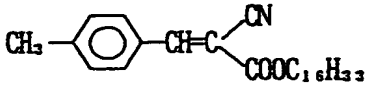
【０１１９】

【化６７】

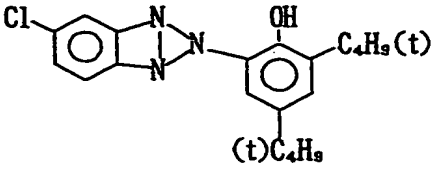
U－1



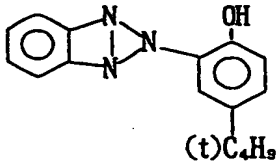
U－2



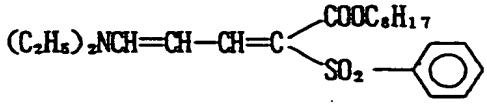
U－3



U－4



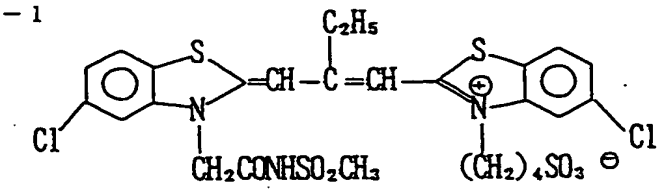
U－5



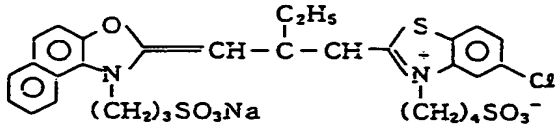
【０１２０】

【化６８】

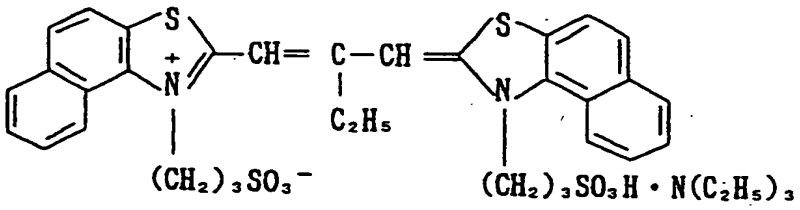
S－1



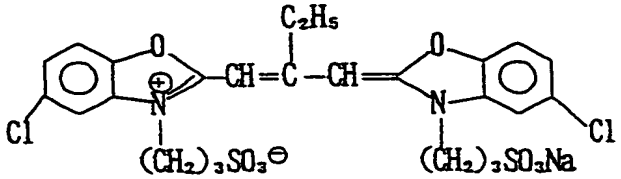
S－2



S－3



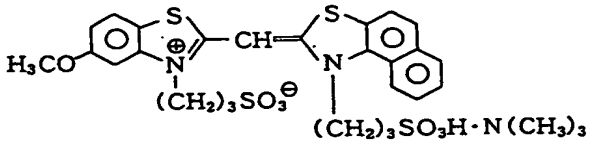
S－4



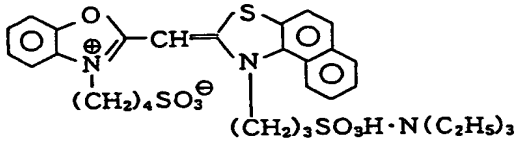
【０１２１】

【化６９】

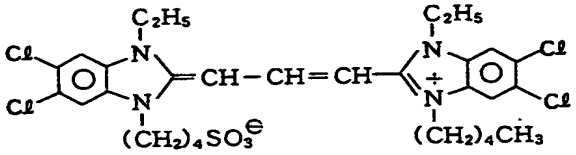
S－5



S－6



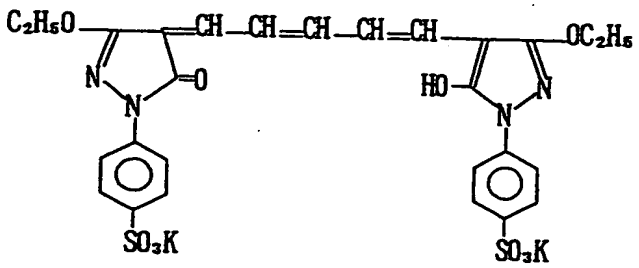
S－7



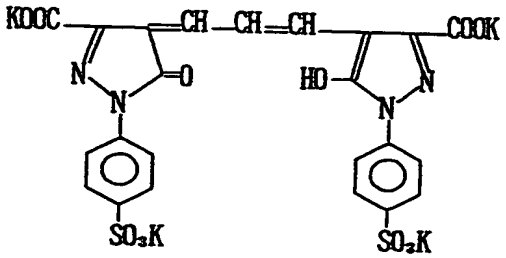
【０１２２】

【化７０】

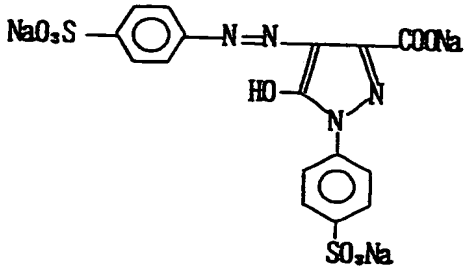
D－1



D－2



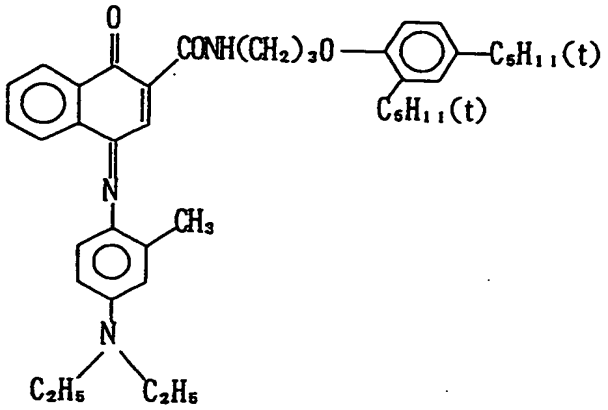
D－3



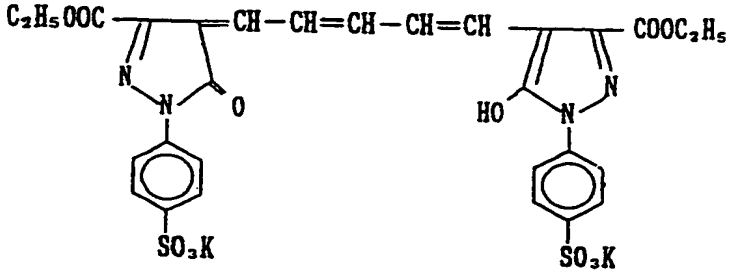
【０１２３】

【化７１】

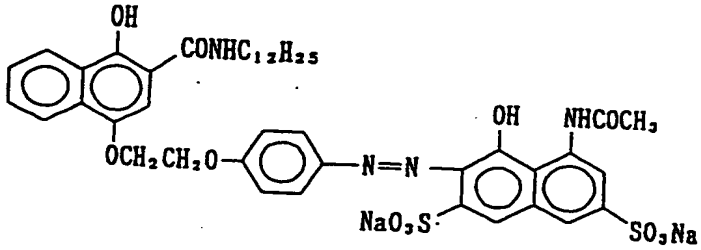
D－4



D－5



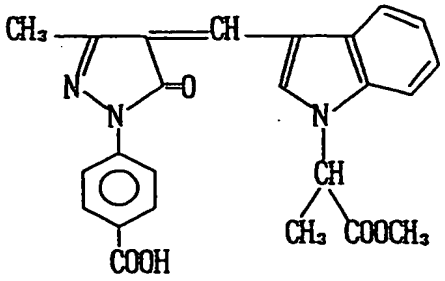
D－6



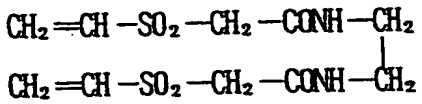
【０１２４】

【化７２】

E－１



H－１



W－１

$H_{25}C_{12}-O-SO_3H\cdot Na$

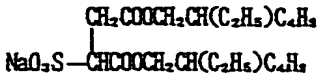
【０１２５】

【化７３】

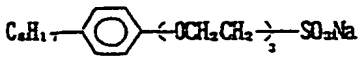
W－２



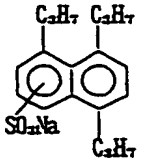
W－３



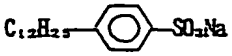
W－４



W－５



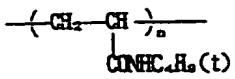
W－６



【０１２６】

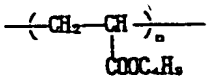
【化７４】

P－1



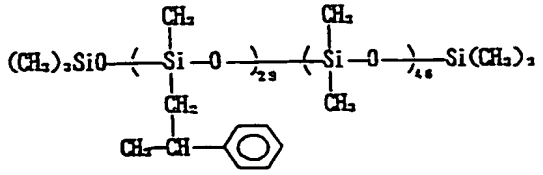
n ≒ 1,000

P－4



n ≒ 1,000

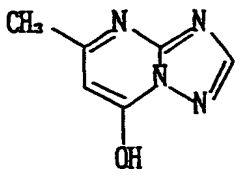
SO－1



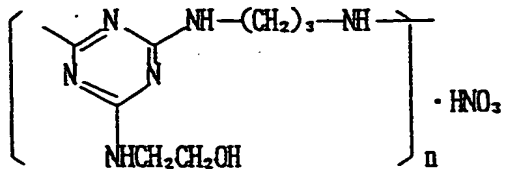
【０１２７】

【化７５】

F－1

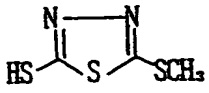


F－2

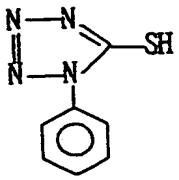


(n＝3～4)

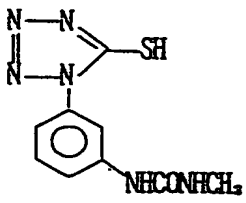
F－3



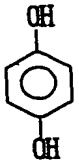
F－4



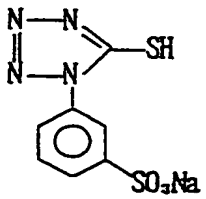
F－5



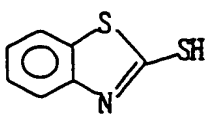
F－6



F－7



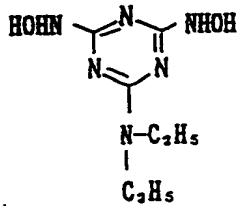
F－8



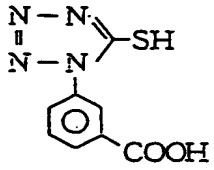
【０１２８】

【化７６】

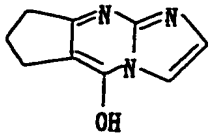
F－9



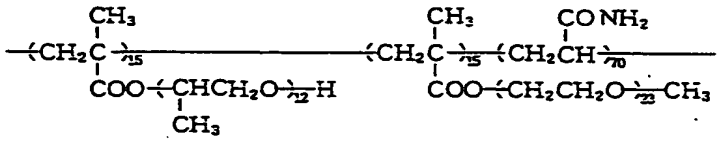
F－10



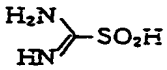
F－11



F－12



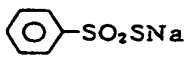
F－13



F－14

K_2IrCl_5

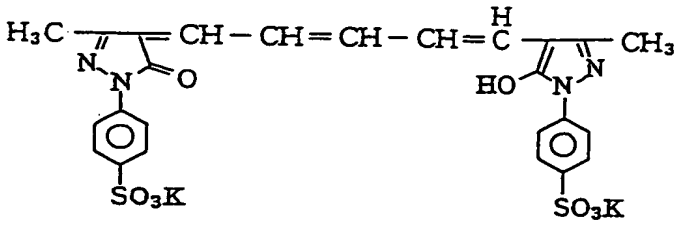
F－15



【０１２９】

【化７７】

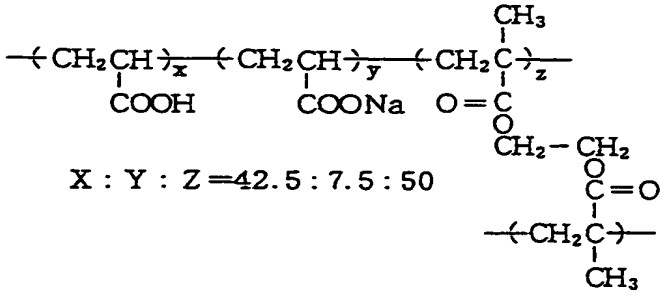
D－7



P－2

ポリプテルアクリレート／アクリル酸の９５：５共重合体

P－3

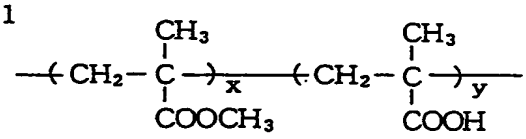


X：Y：Z＝42.5：7.5：50

【０１３０】

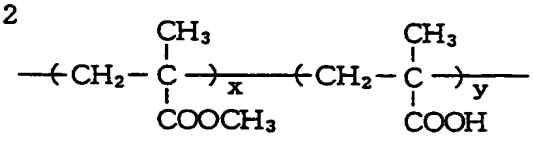
【化７８】

B－1



x／y＝90／10

B－2



x／y＝60／40

【０１３１】

得られた試料３０１について、像様露光した。露光後の試料は、下記の処理工

程によりカラー反転処理を施した。処理は試料をハンガーに掛けて搬送する方式で行った。

【０１３２】

（処理）

処理工程	時間	温　度	タンク容量	補充量
第一現像	６分	３８℃	１２リットル	２２００ミリリットル／m^2
第一水洗	２分	３８℃	４リットル	７５００ミリリットル／m^2
反　　転	２分	３８℃	４リットル	１１００ミリリットル／m^2
発色現像	６分	３８℃	１２リットル	２２００ミリリットル／m^2
前漂白	２分	３８℃	４リットル	１１００ミリリットル／m^2
漂　　白	６分	３８℃	２リットル	２２０ミリリットル／m^2
定　　着	４分	３８℃	８リットル	１１００ミリリットル／m^2
第二水洗	４分	３８℃	８リットル	７５００ミリリットル／m^2
最終リンス	１分	２５℃	２リットル	１１００ミリリットル／m^2

【０１３３】

各処理液の組成は以下の通りであった。

［第一現像液］	［タンク液］	［補充液］
ニトリロ－N，N，N－トリメチレンホスホン酸・５ナトリウム塩	１．５ｇ	１．５ｇ
ジエチレントリアミン五酢酸・５ナトリウム塩	２．０ｇ	２．０ｇ
亜硫酸ナトリウム	３０ｇ	３０ｇ
ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム	２０ｇ	２０ｇ
炭酸カリウム	１５ｇ	２０ｇ
重炭酸ナトリウム	１２ｇ	１５ｇ
１－フェニル－４－メチル－４－ヒドロキシメチル－３－ピラゾリドン	１．５ｇ	２．０ｇ
臭化カリウム	２．５ｇ	１．４ｇ
チオシアン酸カリウム	１．２ｇ	１．２ｇ

ヨウ化カリウム	２．０ｍｇ	－
ジエチレングリコール	１３ｇ	１５ｇ
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
ｐＨ	９．６０	９．６０

ｐＨは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

【０１３４】

[反転液]	[タンク液]	[補充液]
ニトリロ－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチレン ホスホン酸・５ナトリウム塩	３．０ｇ	タンク液に同じ
塩化第一スズ・２水塩	１．０ｇ	
ｐ－アミノフェノール	０．１ｇ	
水酸化ナトリウム	８ｇ	
氷酢酸	１５ミリリットル	
水を加えて	１０００ミリリットル	
ｐＨ	６．００	

ｐＨは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【０１３５】

[発色現像液]	[タンク液]	[補充液]
ニトリロ－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチレン ホスホン酸・５ナトリウム塩	２．０ｇ	２．０ｇ
亜硫酸ナトリウム	７．０ｇ	７．０ｇ
リン酸３ナトリウム・１２水塩	３６ｇ	３６ｇ
臭化カリウム	１．０ｇ	－
ヨウ化カリウム	９０ｍｇ	－
水酸化ナトリウム	３．０ｇ	３．０ｇ
シトラジン酸	１．５ｇ	１．５ｇ
Ｎ－エチル－Ｎ－（β－メタンスルホンアミドエチル）－３－メチル－４－アミノアニリン・３／２硫酸・１水塩	１１ｇ	１１ｇ

３，６－ジチアオクタン－１，８－ジオール	１．０ｇ	１．０ｇ
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
ｐＨ	１１．８０	１１．８０

ｐＨは酢酸又は水酸化カリウムで調整した。

【０１３６】

[前漂白]	[タンク液]	[補充液]
エチレンジアミン４酢酸・２ナトリウム塩・２水塩	８．０ｇ	８．０ｇ
亜硫酸ナトリウム	６．０ｇ	８．０ｇ
１－チオグリセロール	０．４ｇ	０．４ｇ
ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物	３０ｇ	３５ｇ
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
ｐＨ	６．３０	６．１０

ｐＨは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【０１３７】

[漂白液]	[タンク液]	[補充液]
エチレンジアミン４酢酸・２ナトリウム塩・２水塩	２．０ｇ	４．０ｇ
エチレンジアミン４酢酸・Ｆｅ(III)・アンモニウム・２水塩	１２０ｇ	２４０ｇ
臭化カリウム	１００ｇ	２００ｇ
硝酸アンモニウム	１０ｇ	２０ｇ
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
ｐＨ	５．７０	５．５０

ｐＨは硝酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【０１３８】

[定着液]	[タンク液]	[補充液]
チオ硫酸アンモニウム	８０ｇ	タンク液に同じ

亜硫酸ナトリウム	５．０ｇ	〃
重亜硫酸ナトリウム	５．０ｇ	〃
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
ｐＨ	６．６０	

ｐＨは酢酸又はアンモニア水で調整した。

【０１３９】

［安定液］	［タンク液］	［補充液］
１，２－ベンゾイソチアゾリン－３－オン	０．０２ｇ	０．０３ｇ
ポリオキシエチレン－ｐ－モノノニル フェニルエーテル（平均重合度１０）	０．３ｇ	０．３ｇ
ポリマレイン酸（平均分子量２，０００）	０．１ｇ	０．１５ｇ
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
ｐＨ	７．０	７．０

【０１４０】

本発明例は感度、階調、鮮鋭度、増感処理時のカラーバランス、脱銀性、圧力増減感が好ましく欠陥やむらがなかった。

【０１４１】

実施例４

（試料４０１の作成）

１）支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

ポリエチレン－２，６－ナフタレートポリマー100重量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P.326(チバ・ガイギーCiba-Geigy社製) ２重量部とを乾燥した後、300℃にて溶融後、Ｔ型ダイから押し出し、140℃で3.3倍の縦延伸を行ない、続いて130℃で3.3倍の横延伸を行い、さらに250℃で６秒間熱固定して厚さ90μｍのPENフイルムを得た。なおこのPENフィルムにはブルー染料，マゼンタ染料及びイエロー染料（公開技報:公技番号94-6023号記載のI-1,I-4,I-6,I-24,I-26,I-27,II-5)を適当量添加した。さらに、直径20cmのステンレス巻き芯に巻付けて、110℃、48時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

【０１４２】

２）下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV照射処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン0.1g/m^2、ソジウムα－スルホジ－２－エチルヘキシルサクシネート0.01g/m^2、サリチル酸0.04g/m^2、ｐ－クロロフェノール0.2g/m^2、$(CH_2=CHSO_2CH_2CH_2NHCO)_2CH_2$ 0.012g/m^2、ポリアミドーエピクロルヒドリン重縮合物0.02g/m^2の下塗液を塗布して(10cc/m^2、バーコーター使用）、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は115℃、６分実施した（乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃となっている）。

３）バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

【０１４３】

３－１）帯電防止層の塗設

平均粒径0.005μｍの酸化スズ－酸化アンチモン複合物の比抵抗は５Ω・cmの微粒子粉末の分散物（２次凝集粒子径　約0.08μｍ）を０.2g/m^2、ゼラチン0.05g/m^2、$(CH_2=CHSO_2CH_2CH_2NHCO)_2CH_2$ 0.02g/m^2、ポリ（重合度10）オキシエチレン－ｐ－ノニルフェノール0.005g/m^2及びレゾルシンと塗布した。

３－２）磁気記録層の塗設

３－ポリ（重合度15)オキシエチレン－プロピルオキシトリメトキシシラン(15重量％）で被覆処理されたコバルト－γ－酸化鉄(比表面積43m^2/g、長軸0.14μｍ、単軸0.03μｍ、飽和磁化89emu/g、Fe^{+2}/Fe^{+3}=6/94、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の２重量％で処理されている）0.06g/m^2をジアセチルセルロース1.2g/m^2(酸化鉄の分散はオープンニーダーとサンドミルで実施した）、硬化剤として$C_2H_5C(CH_2OCONH\text{-}C_6H_3(CH_3)NCO)_3$ 0.3g/m^2を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンを用いてバーコーターで塗布し、膜厚1.2μｍの磁気記録層を得た。マット剤としてシリカ粒子(0.3μｍ)と３－ポリ（重合度15)オキシエチレン－プロピルオキシトリメトキシシラン（15重量％）で処理被覆された研磨剤の酸化アルミ（0.15μｍ)をそれぞれ10mg/m^2となるように添加した。

乾燥は115℃、６分実施した（乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃）。Ｘ－ライト（ブルーフィルター）での磁気記録層のD^Bの色濃度増加分は約0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメントは4.2emu/g、保磁力7.3×10^4A/m、角形比は65％であった。

【０１４４】

３－３）滑り層の調製

ジアセチルセルロース(25mg/m^2)、$C_6H_{13}CH(OH)C_{10}H_{20}COOC_{40}H_{81}$（化合物a,6mg/$m^2$）／$C_{50}H_{101}O(CH_2CH_2O)_{16}H$（化合物b,9mg/$m^2$）混合物を塗布した。なお、この混合物は、キシレン／プロピレングリコールモノメチルエーテル(1/1)中で105℃で溶融し、常温のプロピレングリコールモノメチルエーテル（10倍量）に注加分散して作製した後、アセトン中で分散物（平均粒径0.01μm)にしてから添加した。マット剤としてシリカ粒子(0.3μm)と研磨剤の３－ポリ（重合度15)オキシエチレン－プロピルオキシトリメトキシシラン（15重量％で被覆された酸化アルミ（0.15μm)をそれぞれ15mg/m^2となるように添加した。乾燥は115℃、６分行なった（乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃）。滑り層は、動摩擦係数0.06(5mmφのステンレス硬球、荷重100g、スピード6cm/分）、静摩擦係数0.07（クリップ法）、また後述する乳剤面と滑り層の動摩擦係数も0.12と優れた特性であった。

【０１４５】

４）感光層の塗設

支持体のバック層とは反対側の支持体上に、下記に示す組成の各層を重層塗布し、多層カラー感材である試料４０１を作製した。

（感光層組成）

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

ＥｘＣ：シアンカプラー	ＵＶ　：紫外線吸収剤
ＥｘＭ：マゼンタカプラー	ＨＢＳ：高沸点有機溶剤
ＥｘＹ：イエローカプラー	H'　：ゼラチン硬化剤
ＥｘＳ：増感色素	

各成分に対応する数字は、ｇ／m^2単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀に

ついては、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀１モルに対する塗布量をモル単位で示す。

【０１４６】

（試料４０１）

第１層（第１ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	0.08
ゼラチン		0.70

第２層（第２ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	0.09
ゼラチン		1.00
ＥｘＭ－１		0.12
ＥｘＦ－１		2.0×10^{-3}
分散物Ｓ－１２		0.070（固形分として）
ＨＢＳ－１		0.15
ＨＢＳ－２		0.02

【０１４７】

第３層（中間層）

ＥｘＣ－１２		0.05
ポリエチルアクリレートラテックス		0.20
ゼラチン		0.70

【０１４８】

第４層（低感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤Ａ’	銀	0.20
沃臭化銀乳剤Ｂ’	銀	0.23
沃臭化銀乳剤Ｃ’	銀	0.10
ＥｘＳ－１		3.8×10^{-4}
ＥｘＳ－２		1.6×10^{-5}
ＥｘＳ－３		5.2×10^{-4}
ＥｘＣ－１		0.17

ＥｘＣ－２	0.02
ＥｘＣ－３	0.030
ＥｘＣ－４	0.10
ＥｘＣ－５	0.020
ＥｘＣ－６	0.010
Ｃｐｄ’－２	0.025
ＨＢＳ－１	0.10
ゼラチン	1.10

【０１４９】

第５層（中感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤Ｃ’	銀　0.15
沃臭化銀乳剤Ｄ’	銀　0.46
ＥｘＳ－１	4.0×10^{-4}
ＥｘＳ－２	2.1×10^{-5}
ＥｘＳ－３	5.7×10^{-4}
ＥｘＣ－１	0.14
ＥｘＣ－２	0.02
ＥｘＣ－３	0.03
ＥｘＣ－４	0.090
ＥｘＣ－５	0.02
ＥｘＣ－６	0.01
Ｃｐｄ’－４	0.030
Ｃｐｄ’－２	0.05
ＨＢＳ－１	0.10
ゼラチン	0.75

【０１５０】

第６層（高感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤Ｅ’	銀　1.30
ＥｘＳ－１	2.5×10^{-4}

ＥｘＳ－２	1.1×10^{-5}
ＥｘＳ－３	3.6×10^{-4}
ＥｘＣ－１	0.12
ＥｘＣ－３	0.11
ＥｘＣ－６	0.020
ＥｘＣ－７	0.010
Ｃｐｄ’－２	0.050
Ｃｐｄ’－４	0.020
ＨＢＳ－１	0.22
ＨＢＳ－２	0.050
ゼラチン	1.40

【０１５１】

第７層（中間層）

Ｃｐｄ’－１	0.060
分散物Ｓ－９	0.030（固形分として）
ＨＢＳ－１	0.040
ポリエチルアクリレートラテックス	0.15
ゼラチン	1.10

【０１５２】

第８層（低感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤Ｆ’	銀	0.22
沃臭化銀乳剤Ｇ’	銀	0.35
ＥｘＳ－７		6.2×10^{-4}
ＥｘＳ－８		1.4×10^{-4}
ＥｘＳ－４		2.7×10^{-5}
ＥｘＳ－５		7.0×10^{-5}
ＥｘＳ－６		2.7×10^{-4}
ＥｘＭ－３		0.410
ＥｘＭ－４		0.086

ＥｘＹ－１	0.070
ＥｘＹ－５	0.0070
ＨＢＳ－１	0.30
ＨＢＳ－３	0.015
Ｃｐｄ’－４	0.010
ゼラチン	0.95

【０１５３】

第９層（中感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤Ｇ’	銀　0.48
沃臭化銀乳剤Ｈ’	銀　0.48
ＥｘＳ－４	4.8×10^{-5}
ＥｘＳ－７	9.3×10^{-4}
ＥｘＳ－８	2.1×10^{-4}
ＥｘＣ－８	0.0020
ＥｘＭ－３	0.115
ＥｘＭ－４	0.035
ＥｘＹ－１	0.010
ＥｘＹ－４	0.010
ＥｘＹ－５	0.0050
Ｃｐｄ’－４	0.011
ＨＢＳ－１	0.13
ＨＢＳ－３	4.4×10^{-3}
ゼラチン	0.80

【０１５４】

第10層（高感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤Ｉ’	銀　1.30
ＥｘＳ－４	4.5×10^{-5}
ＥｘＳ－７	5.3×10^{-4}
ＥｘＳ－８	1.2×10^{-4}

ＥｘＣ－１	0.021
ＥｘＭ－１	0.010
ＥｘＭ－２	0.030
ＥｘＭ－５	0.0070
ＥｘＭ－６	0.0050
Ｃｐｄ’－３	0.017
Ｃｐｄ’－４	0.040
ＨＢＳ－１	0.25
ポリエチルアクリレートラテックス	0.15
ゼラチン	1.33

【０１５５】

第11層（イエローフィルター層）

分散物Ｓ－８	0.18（固形分として）
ＨＢＳ－１	0.60
ゼラチン	0.60

【０１５６】

第12層（低感度青感乳剤層）

沃臭化銀乳剤Ｊ’	銀	0.13
沃臭化銀乳剤Ｋ’	銀	0.15
沃臭化銀乳剤Ｌ’	銀	0.38
ＥｘＳ－９		8.4×10^{-4}
ＥｘＣ－１		0.03
ＥｘＣ－８		7.0×10^{-3}
ＥｘＹ－１		0.050
ＥｘＹ－２		0.55
ＥｘＹ－３		0.49
ＥｘＹ－４		0.040
ＥｘＣ－７		0.005
Ｃｐｄ’－２		0.10

Ｃｐｄ’－４		0.01
ＨＢＳ－１		0.28
ゼラチン		2.10

【０１５７】

第13層（高感度青感乳剤層）

沃臭化銀乳剤M’	銀	0.70
ＥｘＳ－９		3.5×10^{-4}
ＥｘＹ－２		0.100
ＥｘＹ－３		0.035
ＥｘＹ－４		0.0050
ＥｘＣ－７		0.003
Ｃｐｄ’－２		0.10
Ｃｐｄ’－４		0.02
ＨＢＳ－１		0.081
ゼラチン		0.55

【０１５８】

第14層（第１保護層）

沃臭化銀乳剤N’	銀	0.10
ＵＶ－１		0.13
ＵＶ－２		0.10
ＵＶ－３		0.16
ＵＶ－４		0.025
ＥｘＦ－８		0.001
ＥｘＦ－９		0.002
ＨＢＳ－１		5.0×10^{-2}
ＨＢＳ－４		5.0×10^{-2}
ゼラチン		1.8

【０１５９】

第15層（第２保護層）

H’－１　0.40

B’－１（直径　1.7μｍ）　0.06

B’－２（直径　1.7μｍ）　0.09

B’－３　0.13

ＥＳ－１　0.20

ゼラチン　0.70

【０１６０】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために　W’－１ないしW’－３、B’－４ないしB’－６、F’－１ないしF’－１８及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【０１６１】

【表７】

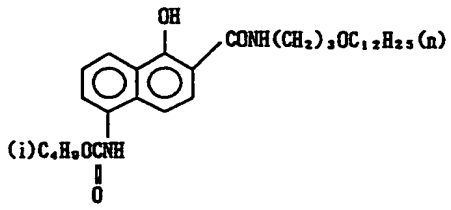
表７

乳剤	平均 AgI 含量(%)	平均粒径 球相当径（μm）	粒径に係る変動係数(%)	投影面径 円相当径（μm）	直径／厚み比	平板度
A’	3.7	0.37	13	0.43	2.3	12
B’	3.7	0.43	19	0.58	3.2	18
C’	5.0	0.55	20	0.86	6.2	45
D’	5.4	0.60	23	1.10	7.0	45
E’	4.7	0.85	22	1.36	5.5	22
F’	3.7	0.43	10	0.58	3.2	18
G’	5.4	0.55	20	0.86	6.2	45
H’	5.4	0.60	23	1.10	7.0	45
I’	7.5	0.85	24	1.30	5.0	19
J’	3.7	0.37	19	0.55	4.6	38
K’	4.7	0.37	19	0.55	4.6	38
L’	8.8	0.64	23	0.85	5.2	32
M’	8.0	1.05	20	1.40	3.7	9
N’	1.0	0.07	–	–	1.0	–

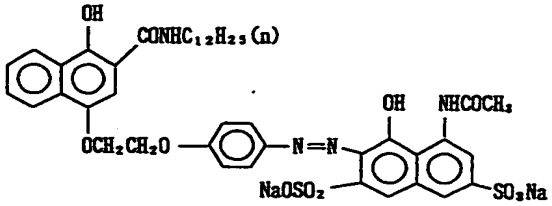
【０１６２】

【化７９】

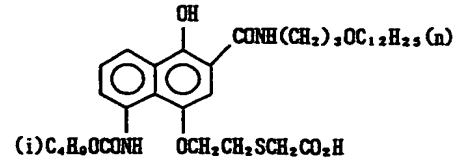
ＥｘＣ－１



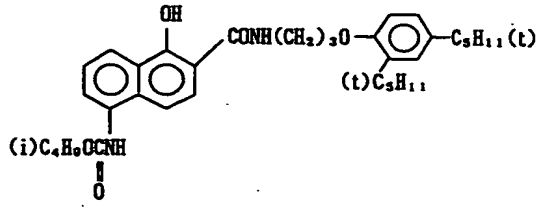
ＥｘＣ－２



ＥｘＣ－３



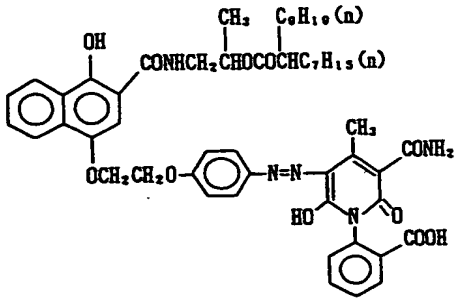
ＥｘＣ－４



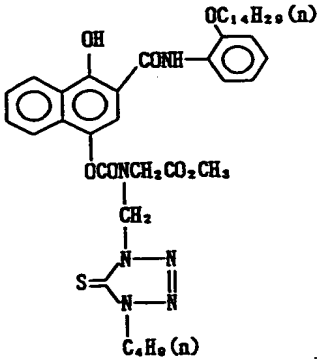
【０１６３】

【化８０】

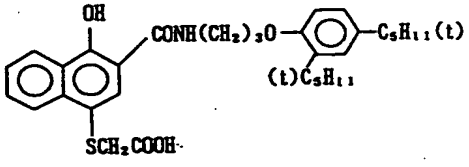
ExC－5



ExC－6



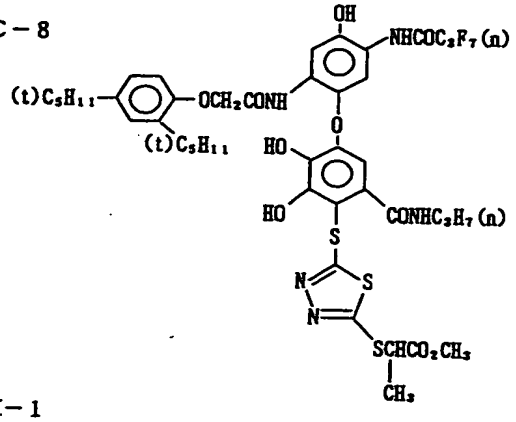
ExC－7



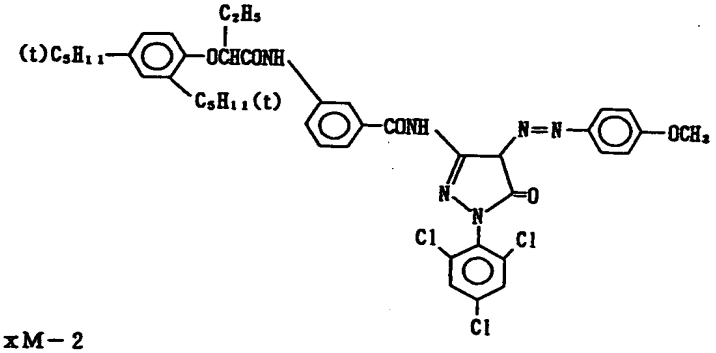
【０１６４】

【化８１】

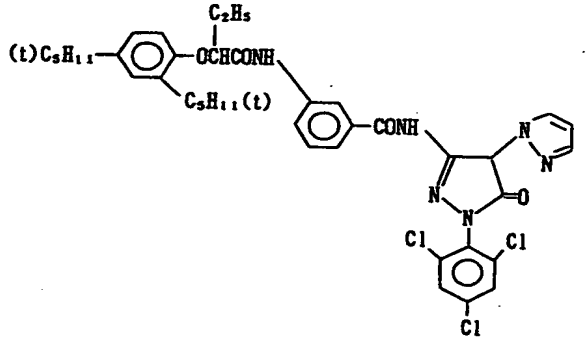
ＥｘＣ－８



ＥｘＭ－１



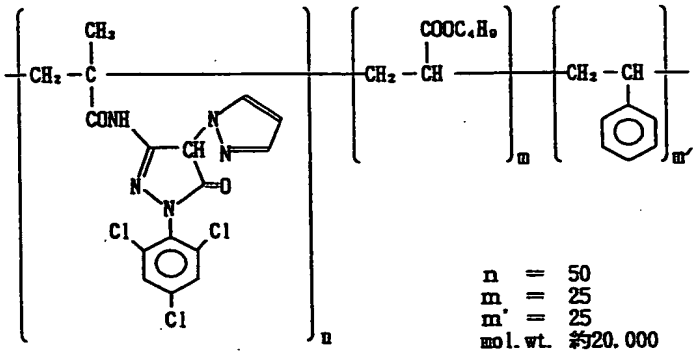
ＥｘＭ－２



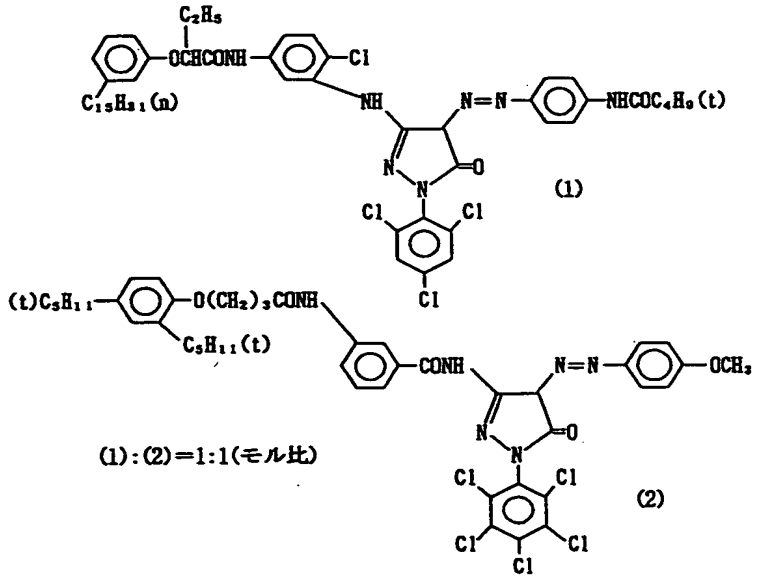
【０１６５】

【化８２】

ExM－3



ExM－4

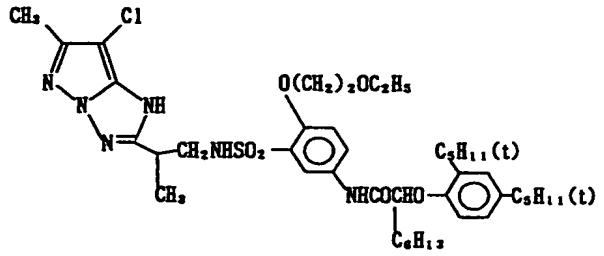


(1):(2)＝1:1(モル比)

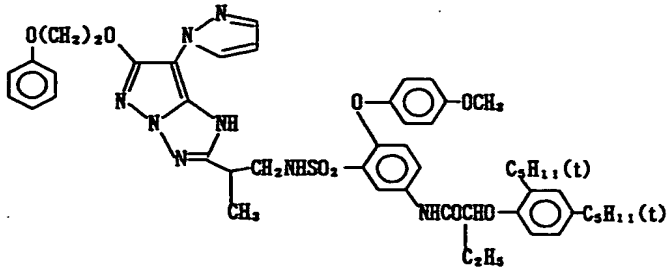
【０１６６】

【化８３】

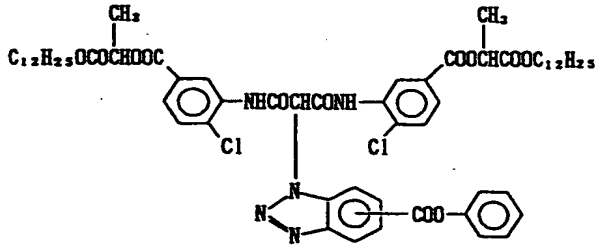
ＥｘＭ－５



ＥｘＭ－６



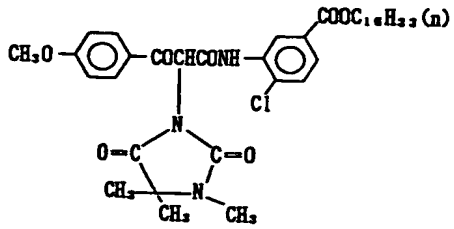
ＥｘＹ－１



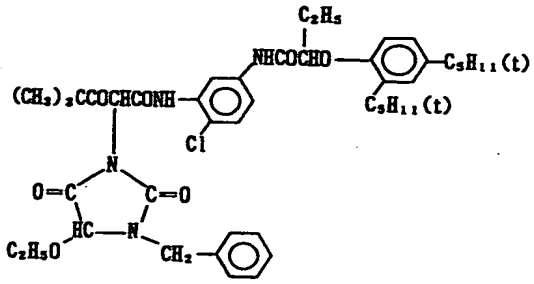
【０１６７】

【化８４】

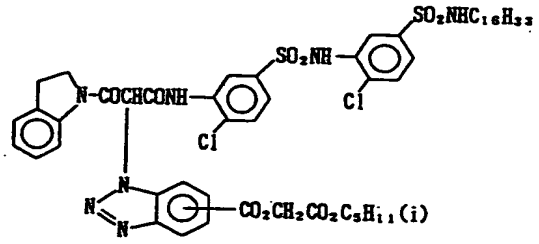
ＥｘＹ－２



ＥｘＹ－３



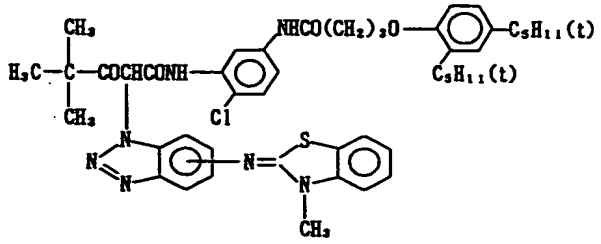
ＥｘＹ－４



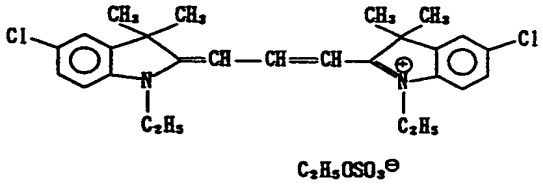
【０１６８】

【化８５】

ＥｘＹ－５



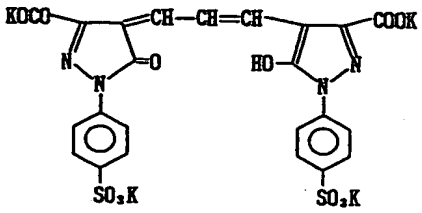
ＥｘＦ－１



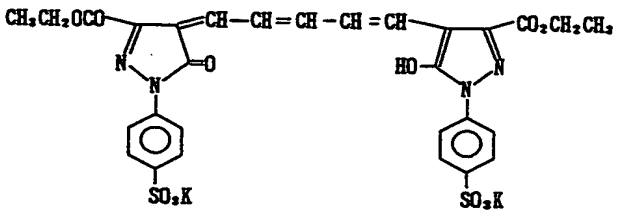
【０１６９】

【化８６】

ＥｘＦ－８



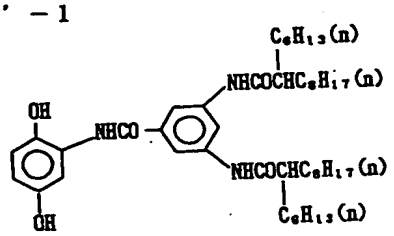
ＥｘＦ－９



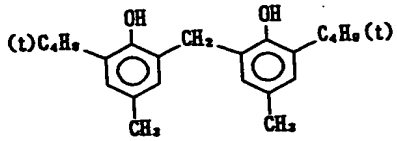
【０１７０】

【化８７】

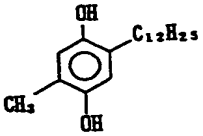
Ｃｐｄ’－１



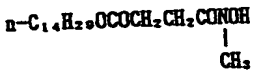
Ｃｐｄ’－２



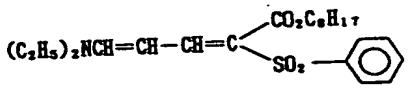
Ｃｐｄ’－３



Ｃｐｄ’－４



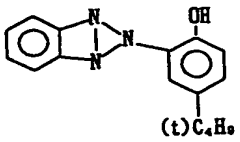
ＵＶ－１



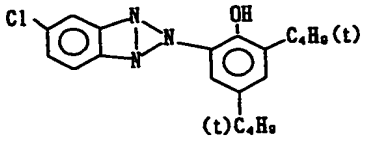
【０１７１】

【化８８】

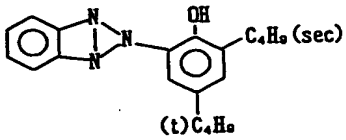
UV－2



UV－4



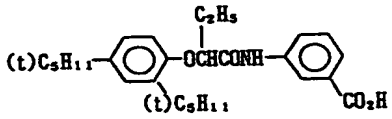
UV－3



HBS－1　トリクレジルホスフェート

HBS－2　ジ－ｎ－ブチルフタレート

HBS－3

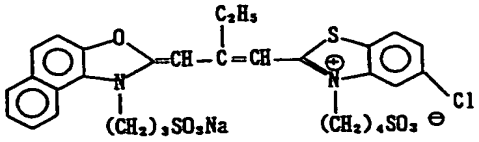


HBS－4　トリ（２－エチルヘキシル）ホスフェート

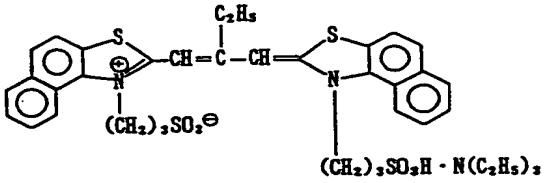
【０１７２】

【化８９】

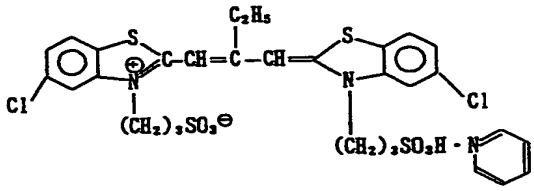
ＥｘＳ－１



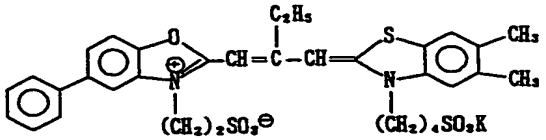
ＥｘＳ－２



ＥｘＳ－３



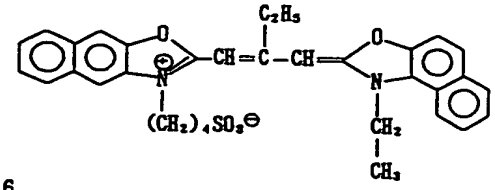
ＥｘＳ－４



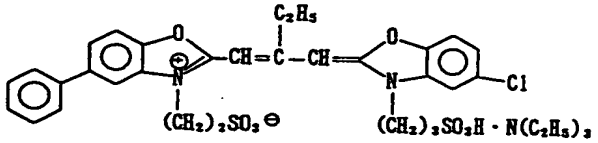
【０１７３】

【化９０】

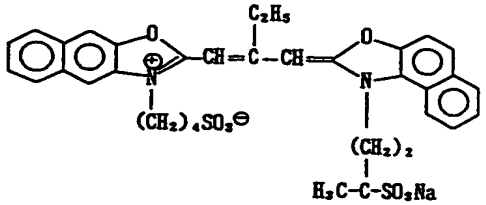
ＥｘＳ－５



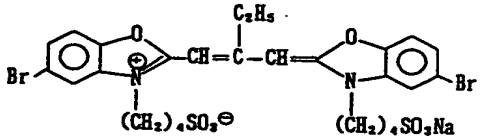
ＥｘＳ－６



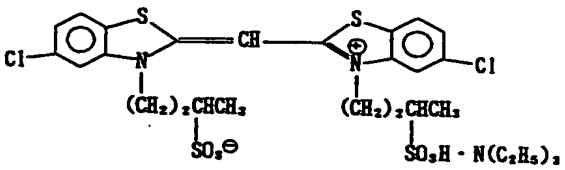
ＥｘＳ－７



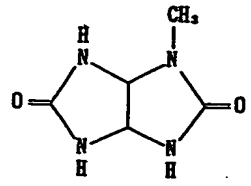
ＥｘＳ－８



ＥｘＳ－９



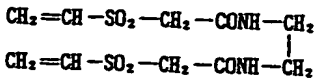
ＥＳ－１



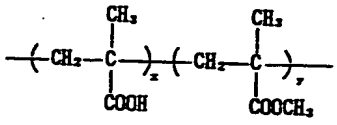
【０１７４】

【化９１】

H' －１



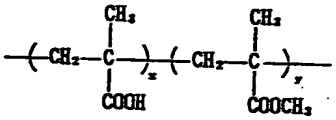
B' －１



x/y=10/90

平均分子量：約35,000

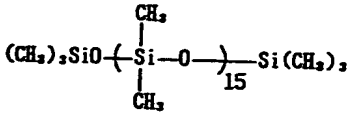
B' －２



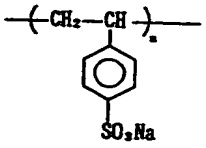
x/y=40/60

平均分子量：約20,000

B' －３



B' －４

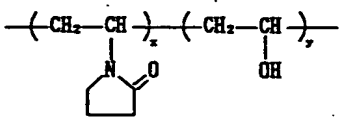


平均分子量：約750,000

【０１７５】

【化９２】

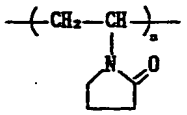
B' －５



x/y=70/30

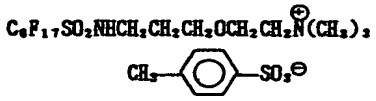
平均分子量：約17,000

B' －６

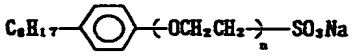


平均分子量：約10,000

W' －１

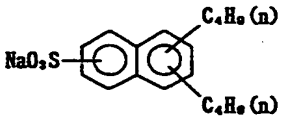


W' －２



n＝2 ～ 4

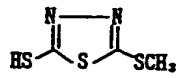
W' －３



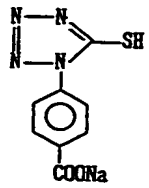
【０１７６】

【化９３】

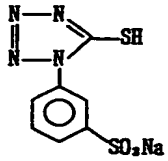
F' －1



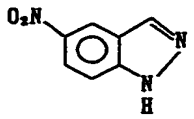
F' －2



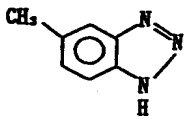
F' －3



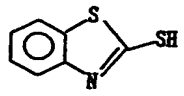
F' －4



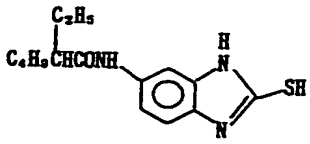
F' －5



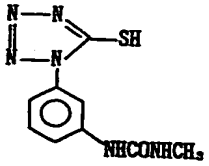
F' －6



F' －7



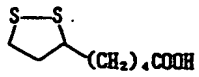
F' －8



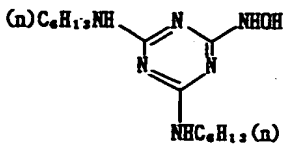
【０１７７】

【化９４】

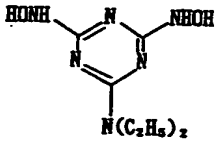
F' －9



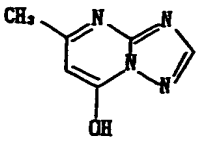
F' －10



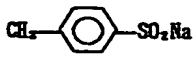
F' －11



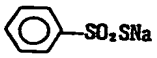
F' －12



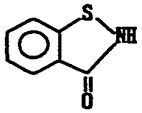
F' －13



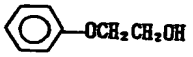
F' －14



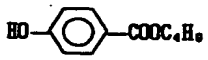
F' －15



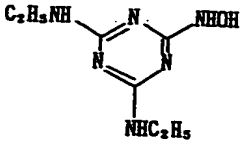
F' －16



F' －17



F' －18



【０１７８】

表７において、

（１）乳剤Ｊ'～Ｍ'は特開平2-191938号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルフォン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

（２）乳剤Ｃ'～Ｅ'、Ｇ'～Ｉ'、Ｍ'は特開平3-237450号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

（３）平板状粒子の調製には特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

（４）平板状粒子には、高圧電子顕微鏡を用いると、特開平3-237450号に記載されているような転位線が観察される。

（５）乳剤Ａ’～Ｅ’、Ｇ’、Ｈ’、Ｊ’～Ｍ’は、Ｒｈ、Ｉｒ、Ｆｅを最適量含んでいる。また、平板度は、平板粒子の投影面積における平均円相当径をＤｃ、平板状粒子の平均厚さをｔとしたときに、Ｄｃ／ｔ^2で定義されるものをいう。

【０１７９】

以上のように作製した感光材料を２４㎜幅、１６０cmに裁断し、さらに感光材料の長さ方向の片側幅方向から０．７㎜の所に２㎜四方のパーフォレーションを５．８㎜間隔で２つ設ける。この２つのセットを３２㎜間隔で設けたものを作成し、前記説明の図１～図７に説明されているプラスチック製のフィルムカートリッジ（パトローネ）に収納した。

この試料に磁気記録層の塗布面側からヘッドギャップ５μｍ、ターン数２，０００の入出力可能なヘッドを用いて、感光材料の上記パーフォレーションの間に１，０００／ｓの送り速度でＦＭ信号を記録した。

これらを２５℃、相対湿度５５％、３日間保存後以下の性能について調べた。

【０１８０】

(1)写真性（感度）

必要な長さに試料を裁断し、センシトメトリー用ウェッジを使用して１／１００秒の一定光量の白光露光を与え、カラー現像処理を施した。本試料は感度、粒状性、色再現性が好ましく、保存時の変化も少なかった。

【０１８１】

（処理工程）

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	３分５秒	38.0℃	20ミリリットル	17リットル
漂　　白	50秒	38.0℃	5ミリリットル	5リットル
定着（１）	50秒	38.0℃	－	5リットル
定着（２）	50秒	38.0℃	8ミリリットル	5リットル
水　　洗	30秒	38.0℃	17ミリリット	3.5リットル

安定（１）	20秒	38.0℃	－	3リットル
安定（２）	20秒	38.0℃	15ミリリットル	3リットル
乾　燥	１分30秒	60℃		

＊補充量は感光材料３５mm巾１．１m当たり（２４Ｅｘ．１本相当）

安定液は（２）から（１）への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着（２）へ導入した。また、定着液も（２）から（１）へ向流配管で接続されている。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料３５mm巾１．１m当たりそれぞれ２．５ミリリットル、２．０ミリリットル、２．０ミリリットルであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも６秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

上記処理機の開口面積は発色現像液で１００cm^2、漂白液で１２０cm^2、その他の処理液は約１００cm^2であった。

【０１８２】

以下に処理液の組成を示す。

（発色現像液）	タンク液（g）	補充液（g）
ジエチレントリアミン五酢酸	2.0	2.0
１－ヒドロキシエチリデン－１，１－ジホスホン酸	2.0	2.0
亜硫酸ナトリウム	3.9	5.3
炭酸カリウム	37.5	39.0
臭化カリウム	1.4	0.4
沃化カリウム	1.3mg	－
ジナトリウム－Ｎ，Ｎ－ビス（スルホナートエチル）ヒドロキシルアミン	2.0	2.0
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	3.3
２－メチル－４－〔Ｎ－エチル－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ〕アニリン硫酸塩	4.5	6.4
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル

ｐＨ（水酸化カリウムと硫酸にて調整）	10.05	10.18

【０１８３】

（漂白液）	タンク液（ｇ）	補充液（ｇ）
１，３－ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム一水塩	118	180
臭化アンモニウム	80	115
硝酸アンモニウム	14	21
コハク酸	40	60
マレイン酸	33	50
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
ｐＨ〔アンモニア水で調製〕	4.4	4.0

【０１８４】

（定着液）	タンク液（ｇ）	補充液（ｇ）
メタンスルフィン酸アンモニウム	10	30
メタンチオスルホン酸アンモニウム	4	12
チオ硫酸アンモニウム水溶液(700ｇ／リットル)	280ミリリットル	840ミリリットル
イミダゾール	7	20
エチレンジアミン四酢酸	15	45
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
ｐＨ〔アンモニア水、酢酸で調製〕	7.4	7.45

【０１８５】

（水洗水）

水道水をＨ型強酸性カチオン交換樹脂（ロームアンドハース社製アンバーライトＩＲ－１２０Ｂ）と、ＯＨ型強塩基性アニオン交換樹脂（同アンバーライトＩＲ－４００）を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を３㎎／リットル以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム２０㎎／リットルと硫酸ナトリウム１５０㎎／リットルを添加した。この液のｐＨは６．５～７．５の範囲にあった。

【０１８６】

（安定液）　タンク液、補充液共通	（単位ｇ）
ｐ－トルエンスルフィン酸ナトリウム	０．０３
ポリオキシエチレン－ｐ－モノノニルフェニルエーテル（平均重合度１０）	０．２
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	０．０５
１，２，４－トリアゾール	１．３
１，４－ビス（１，２，４－トリアゾール－１－イルメチル）ピペラジン	０．７５
１，２－ベンゾイソチアゾリン－３－オン	０．１０
水を加えて	１．０リットル
ｐＨ	８．５

【０１８７】

実施例５

（試料５０１の作成）

用いた支持体は、実施例４の試料を作成したときのものと同様であり、ＰＥＮベースに下塗り層及びバック層を塗設した。

支持体のバック層とは反対側の支持体上に、下記に示す組成の各層を重層塗布し、多層カラー感材である試料５０１を作製した。

（感光層組成）

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

ＥｘＣ’：シアンカプラー	ＵＶ’　：紫外線吸収剤
ＥｘＭ’：マゼンタカプラー	ＨＢＳ’：高沸点有機溶剤
ＥｘＹ’：イエローカプラー	Ｈ”　：ゼラチン硬化剤
ＥｘＳ’：増感色素	

各成分に対応する数字は、ｇ／m^2単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀１モルに対する塗布量をモル単位で示す。

【０１８８】

（試料５０１）

第１層（第１ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	０．１５５
沃臭化銀乳剤Ｐ	銀	０．０１
ゼラチン		０．８７
ＥｘＣ’－１		０．００２
ＥｘＣ’－３		０．００２
Ｃｐｄ”－２		０．００１
ＨＢＳ’－１		０．００４
ＨＢＳ’－２		０．００２

第２層（第２ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	０．００６
ゼラチン		０．４０７
ＥｘＭ’－１		０．０５０
ＥｘＦ’－１		2.0×10^{-3}
ＨＢＳ’－１		０．０７４
固体分散物Ｓ－１２		III－２５として０．０７０

【０１８９】

第３層（中間層）

沃臭化銀乳剤Ｏ	０．０２０
ＥｘＣ’－２	０．０２２
ポリエチルアクリレートラテックス	０．０８５
ゼラチン	０．２９４

【０１９０】

第４層（低感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤Ａ	銀	０．３２３
ＥｘＳ’－１		5.5×10^{-4}
ＥｘＳ’－２		1.0×10^{-5}
ＥｘＳ’－３		2.4×10^{-4}

ＥｘＣ’－１		０．１０９
ＥｘＣ’－３		０．０４４
ＥｘＣ’－４		０．０７２
ＥｘＣ’－５		０．０１１
ＥｘＣ’－６		０．００３
Ｃｐｄ”－２		０．０２５
Ｃｐｄ”－４		０．０２５
ＨＢＳ’－１		０．１７
ゼラチン		０．８０

【０１９１】

第５層（中感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤Ｂ	銀	０．２８
沃臭化銀乳剤Ｃ	銀	０．５４
ＥｘＳ’－１		5.0×10^{-4}
ＥｘＳ’－２		1.0×10^{-5}
ＥｘＳ’－３		2.0×10^{-4}
ＥｘＣ’－１		０．１４
ＥｘＣ’－２		０．０２６
ＥｘＣ’－３		０．０２０
ＥｘＣ’－４		０．１２
ＥｘＣ’－５		０．０１６
ＥｘＣ’－６		０．００７
Ｃｐｄ”－２		０．０３６
Ｃｐｄ”－４		０．０２８
ＨＢＳ’－１		０．１６
ゼラチン		１．１８

【０１９２】

第６層（高感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤Ｄ	銀	１．４７

ＥｘＳ’－１	3.7×10^{-4}
ＥｘＳ’－２	1×10^{-5}
ＥｘＳ’－３	1.8×10^{-4}
ＥｘＣ’－１	０．１８
ＥｘＣ’－３	０．０７
ＥｘＣ’－６	０．０２９
ＥｘＣ’－７	０．０１０
ＥｘＹ’－５	０．００８
Ｃｐｄ”－２	０．０４６
Ｃｐｄ”－４	０．０７７
ＨＢＳ’－１	０．２５
ＨＢＳ’－２	０．１２
ゼラチン	２．１２

【０１９３】

第７層（中間層）

Ｃｐｄ”－１	０．０８９
固体分散物Ｓ－９　　III－２として	０．０３０
ＨＢＳ’－１	０．０５０
ポリエチルアクリレートラテックス	０．８３
ゼラチン	０．８４

【０１９４】

第８層（赤感層へ重層効果を与える層）

沃臭化銀乳剤Ｅ	銀	０．５６０
ＥｘＳ’－６		1.7×10^{-4}
ＥｘＳ’－１０		4.6×10^{-4}
Ｃｐｄ”－４		０．０３０
ＥｘＭ’－２		０．０９６
ＥｘＭ’－３		０．０２８
ＥｘＹ’－１		０．０３１

ＨＢＳ’－１		０．０８５
ＨＢＳ’－３		０．００３
ゼラチン		０．５８

【０１９５】

第９層（低感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤Ｆ	銀	０．３９
沃臭化銀乳剤Ｇ	銀	０．２８
沃臭化銀乳剤Ｈ	銀	０．３５
ＥｘＳ’－４		2.4×10^{-5}
ＥｘＳ’－５		1.0×10^{-4}
ＥｘＳ’－６		3.9×10^{-4}
ＥｘＳ’－７		7.7×10^{-5}
ＥｘＳ’－８		3.3×10^{-4}
ＥｘＭ’－２		０．３６
ＥｘＭ’－３		０．０４５
ＨＢＳ’－１		０．２８
ＨＢＳ’－３		０．０１
ＨＢＳ’－４		０．２７
ゼラチン		１．３９

第１０層（中感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤Ｉ	銀	０．４５
ＥｘＳ’－４		5.3×10^{-5}
ＥｘＳ’－７		1.5×10^{-4}
ＥｘＳ’－８		6.3×10^{-4}
ＥｘＣ’－６		０．００９
ＥｘＭ’－２		０．０３１
ＥｘＭ’－３		０．０２９
ＥｘＹ’－１		０．００６
ＥｘＭ’－４		０．０２８

ＨＢＳ’－１		０．０６４
ＨＢＳ’－３		2.1×10^{-3}
ゼラチン		０．４４

【０１９６】

第11層（高感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤Ｉ	銀	０．１９
沃臭化銀乳剤Ｊ	銀	０．８０
ＥｘＳ’－４		4.1×10^{-5}
ＥｘＳ’－７		1.1×10^{-4}
ＥｘＳ’－８		4.9×10^{-4}
ＥｘＣ’－６		０．００４
ＥｘＭ’－１		０．０１６
ＥｘＭ’－３		０．０３６
ＥｘＭ’－４		０．０２０
ＥｘＭ’－５		０．００４
ＥｘＹ’－５		０．００３
ＥｘＭ’－２		０．０１３
Ｃｐｄ”－３		０．００４
Ｃｐｄ”－４		０．００７
ＨＢＳ’－１		０．１８
ポリエチルアクリレートラテックス		０．０９９
ゼラチン		１．１１

【０１９７】

第12層（イエローフィルター層）

黄色コロイド銀	銀	０．０４７
Ｃｐｄ”－１		０．１６
固体分散物Ｔ－１３（IX－１として）		０．１５
ＨＢＳ’－１		０．０８２
ゼラチン		１．０５７

第13層（低感度青感乳剤層）

沃臭化銀乳剤Ｋ	銀	０．１８
沃臭化銀乳剤Ｌ	銀	０．２０
沃臭化銀乳剤Ｍ	銀	０．０７
ＥｘＳ’－９		4.4×10^{-4}
ＥｘＳ’－１０		4.0×10^{-4}
ＥｘＣ’－１		０．０４１
ＥｘＣ’－８		０．０１２
ＥｘＹ’－１		０．０３５
ＥｘＹ’－２		０．７１
ＥｘＹ’－３		０．１０
ＥｘＹ’－４		０．００５
Ｃｐｄ”－２		０．１０
Ｃｐｄ”－３		4.0×10^{-3}
ＨＢＳ’－１		０．２４
ゼラチン		１．４１

【０１９８】

第14層（高感度青感乳剤層）

沃臭化銀乳剤Ｎ	銀	０．７５
ＥｘＳ’－９		3.6×10^{-4}
ＥｘＣ’－１		０．０１３
ＥｘＹ’－２		０．３１
ＥｘＹ’－３		０．０５
ＥｘＹ’－６		０．０６２
Ｃｐｄ”－２		０．０７５
Ｃｐｄ”－３		1.0×10^{-3}
ＨＢＳ’－１		０．１０
ゼラチン		０．９１

【０１９９】

第15層（第１保護層）

沃臭化銀乳剤Ｏ	銀	０．３０
ＵＶ’－１		０．２１
ＵＶ’－２		０．１３
ＵＶ’－３		０．２０
ＵＶ’－４		０．０２５
Ｆ’－１８		０．００９
ＨＢＳ’－１		０．１２
ＨＢＳ’－４		5.0×10^{-2}
ゼラチン		２．３

【０２００】

第16層（第２保護層）

Ｈ”－１	０．４０
Ｂ”－１（直径　1.7μｍ）	5.0×10^{-2}
Ｂ”－２（直径　1.7μｍ）	０．１５
Ｂ”－３	０．０５
Ｓ’－１	０．２０
ゼラチン	０．７５

【０２０１】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために　Ｗ”－１ないしＷ”－５、Ｂ”－４ないしＢ”－６、Ｆ”－１ないしＦ”－１８及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ルテニウム塩、ロジウム塩が含有されている。また、第８層の塗布液にハロゲン化銀１モル当たり８．５×10^{-3}グラム、第１１層に７．９×10^{-3}グラムのカルシウムを硝酸カルシウム水溶液で添加し、試料を作製した。

【０２０２】

上記に略号で示した乳剤のＡｇＩ含量及び粒子サイズ、表面ヨード含有率等を下記表８に示す。表面ヨード含有率はＸＰＳにより下記の如く調べることができる。試料を１×１０ｔｏｒｒ移管の真空中で－１１５℃まで冷却し、プローブＸ

線としてＭｇＫαをＸ線源電圧８ｋＶ、Ｘ線電流２０ｍＡで照射し、Ａｇ３ｄ５／２、Ｂｒ３ｄ、Ｉ３ｄ５／２電子について測定し、測定されたピークの積分強度を感度因子で補正し、これらの強度比から表面のヨード含有率を求めた。

【０２０３】

【表８】

表８

乳剤名	平均ヨード含有量(mol%)	粒子間ヨード分布にかかる変動係数	平均粒径(球相当径；μm)	球相当径の変動係数(%)	投影面径(円相当径；μm)	直径／厚み比	表面ヨード含有率(mol%)	粒子形状
乳剤A”	3.9	20	0.37	19	0.40	2.7	2.3	平板状粒子
B”	5.1	17	0.52	21	0.67	5.2	3.5	〃
C”	7.0	18	0.88	22	1.27	5.9	5.2	〃
D”	4.2	17	1.00	18	1.53	6.5	2.8	〃
E”	7.2	22	0.87	22	1.27	5.7	5.3	〃
F”	2.6	18	0.28	19	0.28	1.3	1.7	〃
G”	4.0	17	0.43	19	0.58	3.3	2.3	〃
H”	5.3	18	0.52	17	0.79	6.5	4.7	〃
I”	5.5	16	0.73	15	1.03	5.5	3.1	〃
J”	7.2	19	0.93	18	1.45	5.5	5.4	〃
K”	1.7	18	0.40	16	0.52	6.0	2.1	〃
L”	8.7	22	0.64	18	0.86	6.3	5.8	〃
M”	7.0	20	0.51	19	0.82	5.0	4.9	〃
N”	6.5	22	1.07	24	1.52	7.3	3.2	〃
O”	1.0	-----	0.07	----	0.07	1.0	----	均一構造
P”	0.9	-----	0.07	----	0.07	1.0	----	均一構造

【０２０４】

表８において

（１）乳剤Ｌ”～Ｏ”は特開平2-191938号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルフォン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

（２）乳剤Ａ”～Ｏ”は特開平3-237450号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感

が施されている。

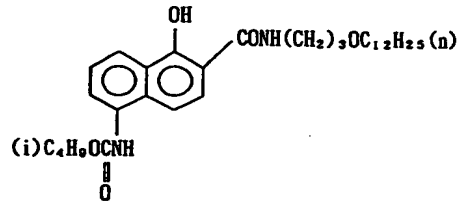
（３）平板状粒子の調製には特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

（４）平板状粒子には特開平3-237450号に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察される。

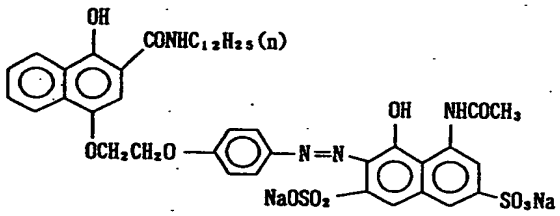
【０２０５】

【化９５】

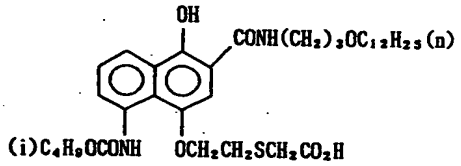
ExC'-1



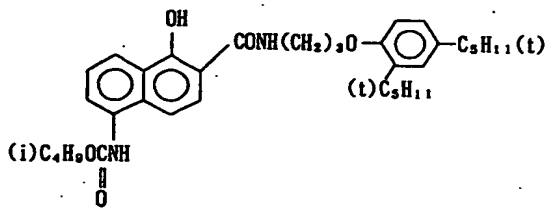
ExC'-2



ExC'-3



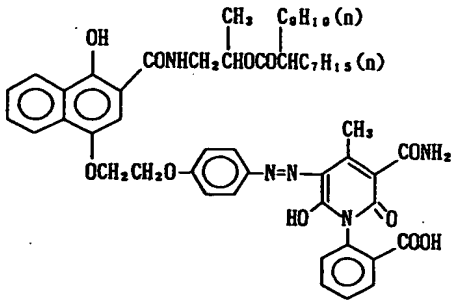
ExC'-4



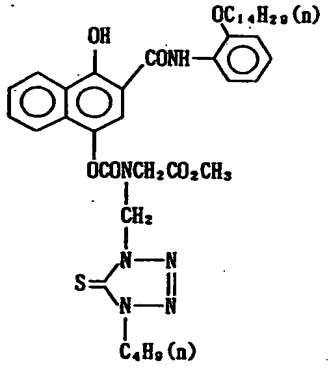
【０２０６】

【化９６】

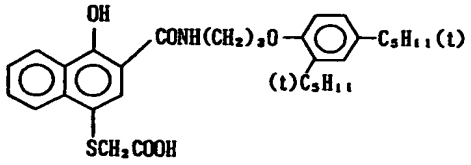
ExC'-5



ExC'-6



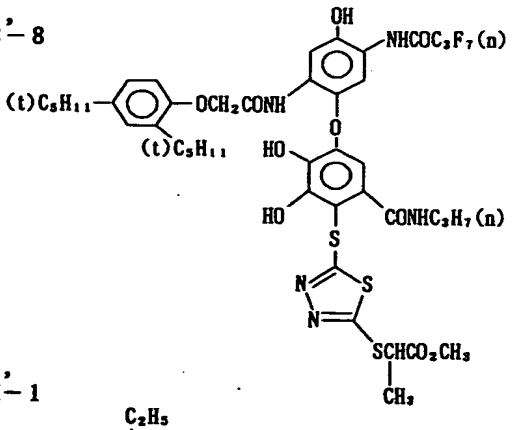
ExC'-7



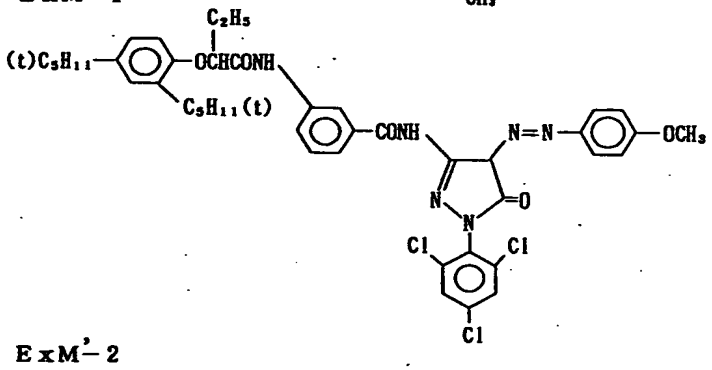
【０２０７】

【化９７】

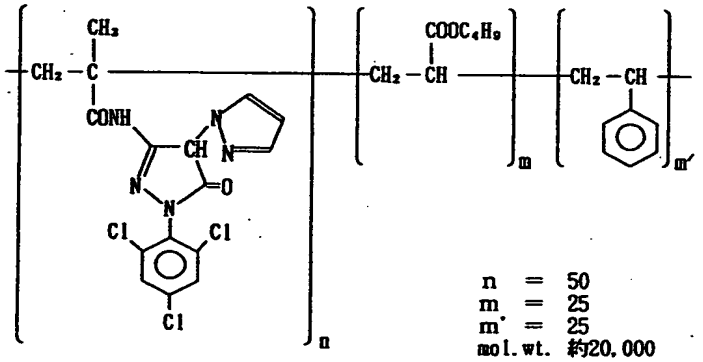
ExC'－8



ExM'－1



ExM'－2

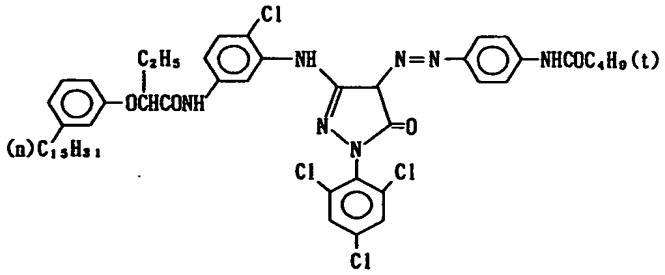


n = 50
m = 25
m' = 25
mol.wt. 約20,000

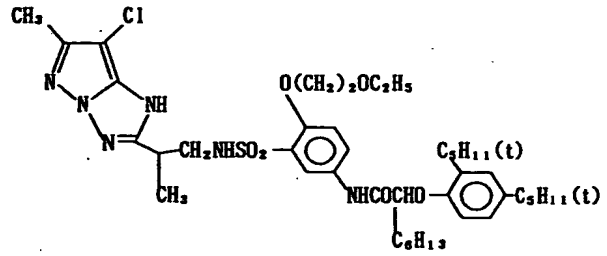
【０２０８】

【化９８】

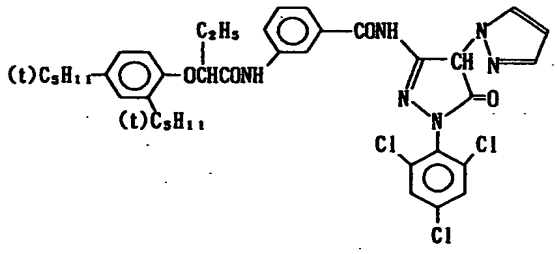
ExM-3



ExM-4



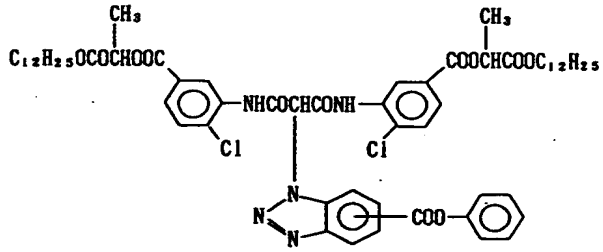
ExM-5



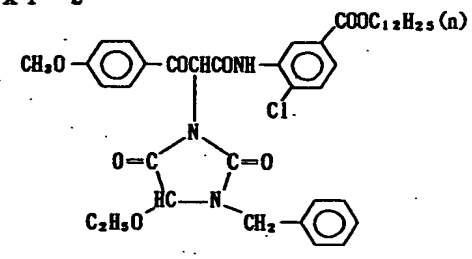
【０２０９】

【化９９】

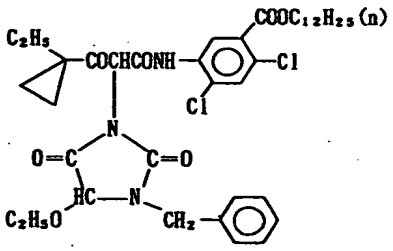
ExY'-1



ExY'-2



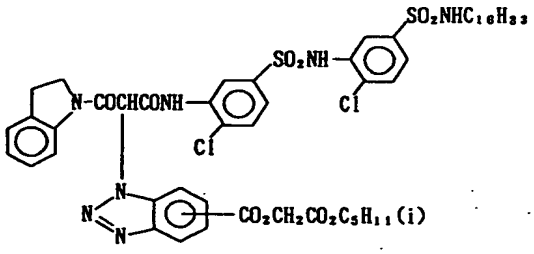
ExY'-3



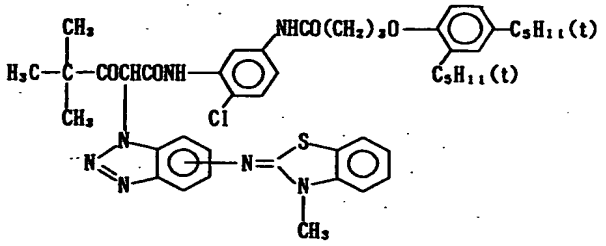
【０２１０】

【化１００】

ExY'－4



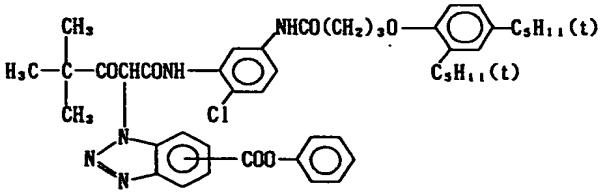
ExY'－5



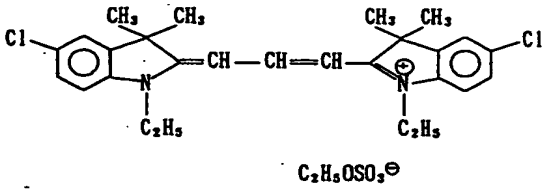
【０２１１】

【化１０１】

ExY'－6



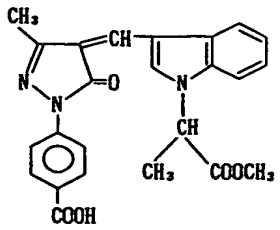
ExF'－1



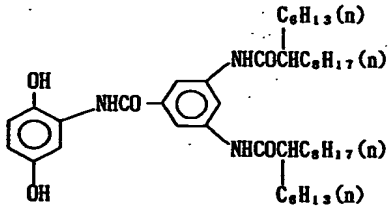
【０２１２】

【化１０２】

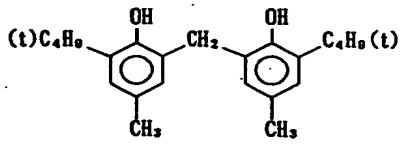
ＥｘＦ'－８



Ｃｐｄ[m]－１



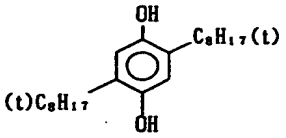
Ｃｐｄ[m]－２



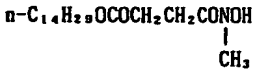
【０２１３】

【化１０３】

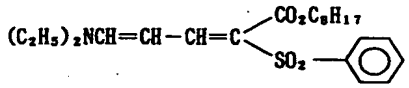
Ｃｐｄ－３



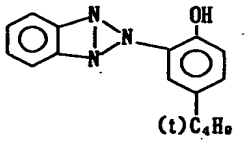
Ｃｐｄ－４



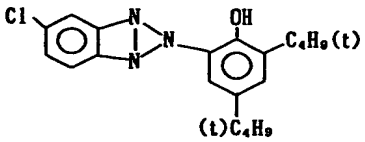
ＵＶ－１



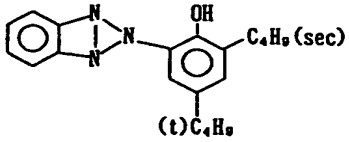
ＵＶ－２



ＵＶ－４



ＵＶ－３



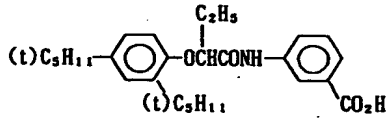
【０２１４】

【化１０４】

ＨＢＳ'－１　　トリクレジルホスフェート

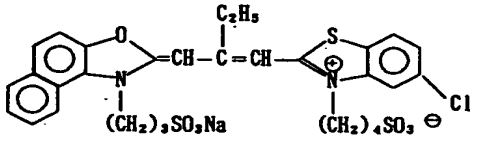
ＨＢＳ'－２　　ジ－ｎ－ブチルフタレート

ＨＢＳ'－３

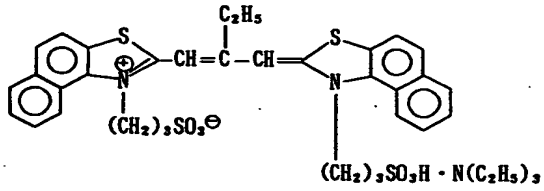


ＨＢＳ'－４　　トリ（２－エチルヘキシル）ホスフェート

ＥｘＳ'－１



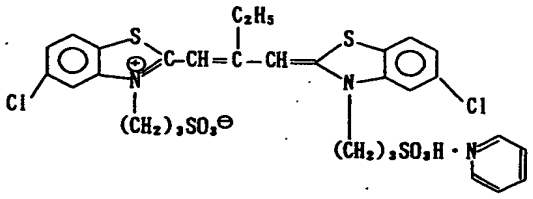
ＥｘＳ'－２



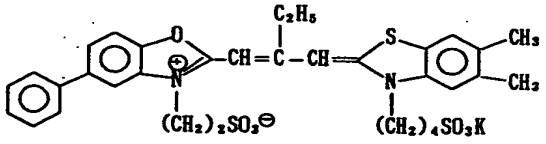
【０２１５】

【化１０５】

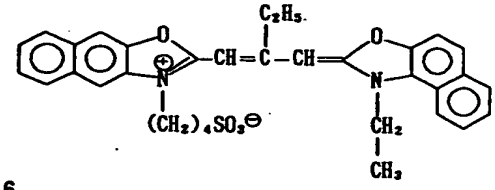
ExS-3



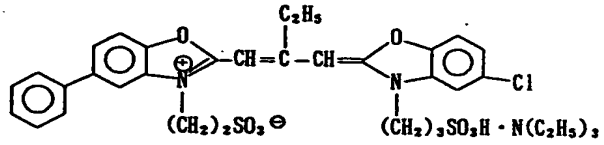
ExS-4



ExS-5



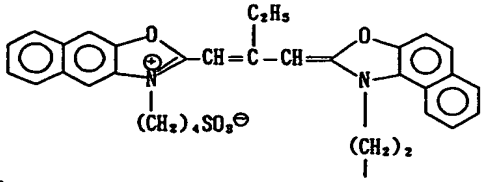
ExS-6



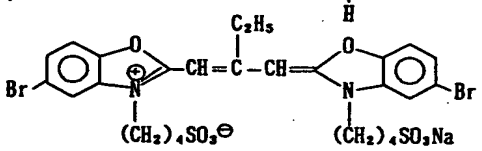
【０２１６】

【化１０６】

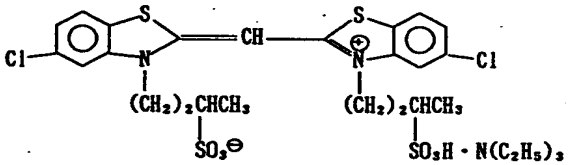
ExS'-7



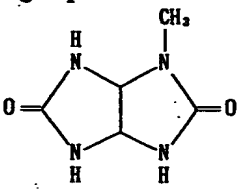
ExS'-8



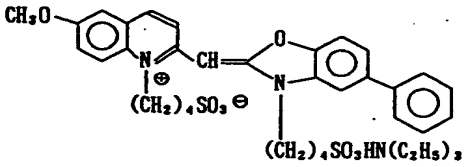
ExS'-9



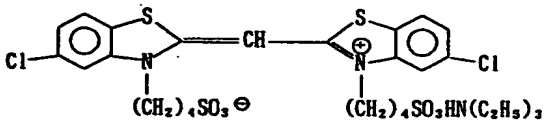
S'-1



ExS'-10



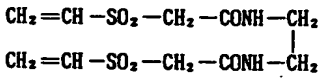
ExS'-11



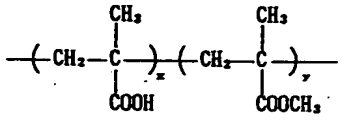
【０２１７】

【化１０７】

H''－１



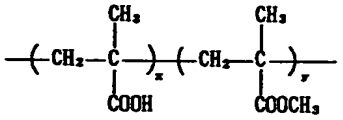
B''－１



x/y=10/90 （重量比）

平均分子量：約35.000

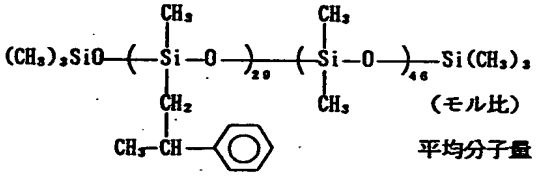
B''－２



x/y=40/60 （重量比）

平均分子量：約20.000

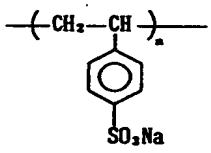
B''－３



（モル比）

平均分子量：約8.000

B''－４

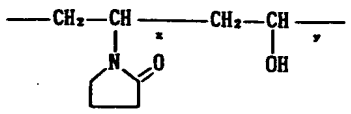


平均分子量：約750.000

【０２１８】

【化１０８】

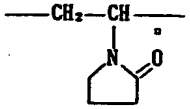
B''－5



x/y=70/30 （重量比）

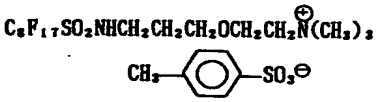
平均分子量：約17,000

B''－6



平均分子量：約10,000

W''－1

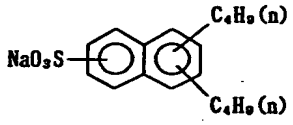


W''－2

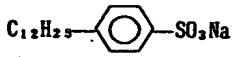


n＝2 ～ 4

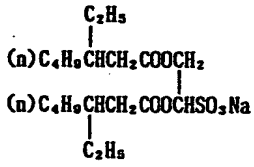
W''－3



W''－4



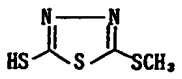
W''－5



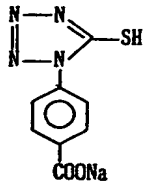
【０２１９】

【化１０９】

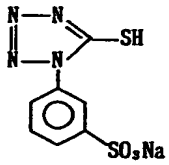
F"－1



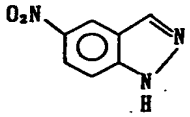
F"－2



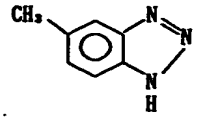
F"－3



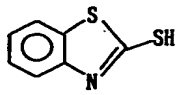
F"－4



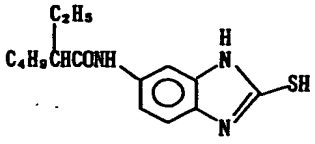
F"－5



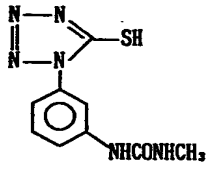
F"－6



F"－7



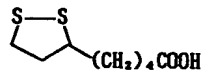
F"－8



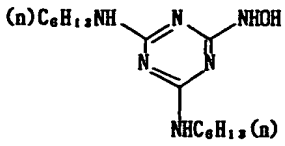
【０２２０】

【化１１０】

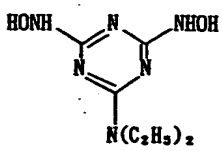
F"－９



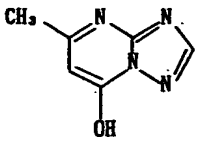
F"－１０



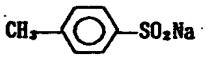
F"－１１



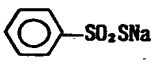
F"－１２



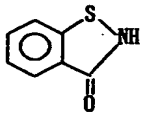
F"－１３



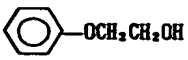
F"－１４



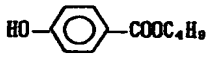
F"－１５



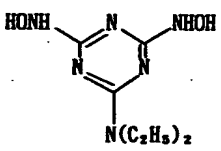
F"－１６



F"－１７



F"－１８



【０２２１】

次に、各試料の現像処理方法を示す。

（処理方法）

工程	処理時間	処理温度
発色現像	３分１５秒	３８℃
漂　　白	３分００秒	３８℃
水　　洗	３０秒	２４℃
定　　着	３分００秒	３８℃
水洗（１）	３０秒	２４℃

水洗（２）	３０秒	２４℃
安　　定	３０秒	３８℃
乾　　燥	４分２０秒	５０℃

【０２２２】

次に、処理液の組成を記す。

（発色現像液）　（単位ｇ）

ジエチレントリアミン五酢酸	１．０
１－ヒドロキシエチリデン－１，１－ジホスホン酸	２．０
亜硫酸ナトリウム	４．０
炭酸カリウム	３０．０
臭化カリウム	１．４
ヨウ化カリウム	１．５ｍｇ
ヒドロキシルアミン硫酸塩	２．４
４－〔Ｎ－エチル－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ〕－２－メチルアニリン硫酸塩	４．５
水を加えて	１．０リットル
ｐＨ（水酸化カリウムと硫酸にて調整）	１０．５

【０２２３】

（漂白液定着液）　（単位ｇ）

エチレンジアミン四酢酸第二鉄ナトリウム三水塩	１００．０
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	１０．０
３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール	０．０３
臭化アンモニウム	１４０．０
硝酸アンモニウム	３０．０
アンモニア水（２７％）	６．５ミリリットル
水を加えて	１．０リットル
ｐＨ（アンモニア水と硝酸にて調整）	６．０

【０２２４】

（定着液）

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩　０．５
亜硫酸アンモニウム　２０．０
チオ硫酸アンモニウム水溶液
（７００ｇ／リットル）　２９５．０ミリリットル
酢酸（９０％）　３．３
水を加えて　１．０リットル
ｐＨ（アンモニア水と酢酸にて調整）　６．７

【０２２５】

（安定液）
ｐ－ノニルフェノキシポリグリシドール
（グリシドール平均重合度１０）　０．２
エチレンジアミン四酢酸　０．０５
１，２，４－トリアゾール　１．３
１，４－ビス（１，２，４－トリアゾール－１－イルメチル）
ピペラジン　０．７５
ヒドロキシ酢酸　０．０２
ヒドロキシエチルセルロース
（ダイセル化学　ＨＥＣ　ＳＰ－２０００）　０．１
１，２－ベンツイソチアゾリン－３－オン　０．０５
水を加えて　１．０リットル
ｐＨ　８．５

【０２２６】

本発明の分散物を用いた試料５０１は、感度、粒状、シャープネスが好ましく、面欠陥がなかった。

【０２２７】

実施例６

特開平９－２２２６９４号に記載の実施例１における染料Ｃの分散物に代えて、分散物Ｓ－１０を用いたところ、好ましいクロスオーバーカット性が得られた。

実施例７

実施例１において分散物S-16のIX-1の代わりに化合物C-10を用い、同様に分散し、分散物S-19を得た。実施例３の試料３０１において、C-10を用いている層において、C-10を分散物S-19の形態で塗設し、試料７０１を作成した。面欠陥がなく画質は良好であった。

【０２２８】

【発明の効果】

本発明方法により得られる固体微粒子分散物は、粗大粒子がなく、メディアなどの磨耗物がなく、ハロゲン化銀写真感光材料の親水性コロイド層内に塗設したところ欠陥を生じなかった。

【図面の簡単な説明】

【図１】

スクリーンの廻りにオーバーキャップを設置してメディアに遠心力を与え、メディア分離室から粉砕室へメディアをもどしつつ該スクリーンでメディアを分離するタイプの分散機における粉砕機の模式図である。

【図２】

メディアを遠心力でメディア分離室から粉砕室にもどしつつメディア分離室の軸の中心を通してスラリーを取り出すタイプの分散機における粉砕機の模式図である。

【符号の説明】

１　粉砕機本体

２　冷却水ジャケット

３　分散ディスク

４　主軸

５　メディアを分離するスクリーン

６　ピン状のオーバーキャップ

７　スラリーの取り入れ口

８　スラリーの取り出し口

９　粉砕室

１０　メディア分離室

１１　冷却水ジャケット

１２　粉砕機本体

１３　スラリーの取り入れ口

１４　ピン

１５　主軸

１６　セントリーセパレータ

１７　主軸の中心のスラリーの導路

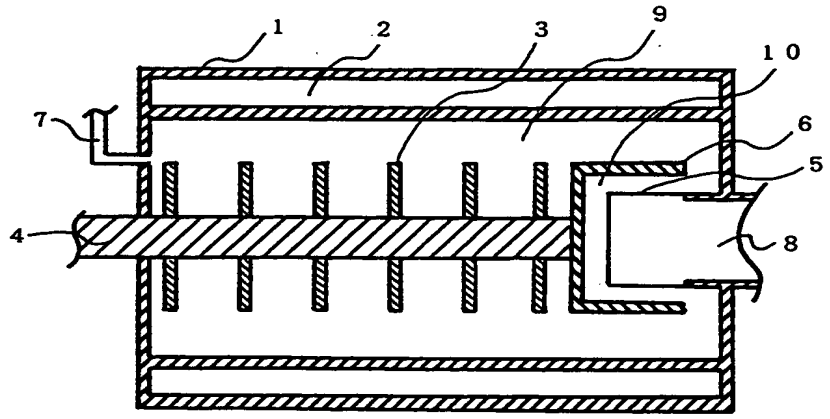
１８　粉砕室

１９　取り込み口

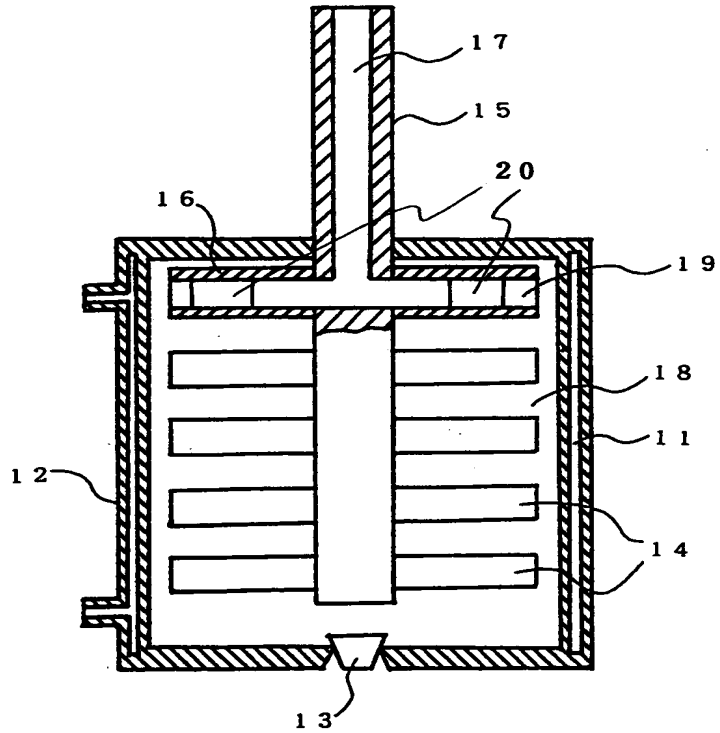
２０　ブレード

【書類名】　図面

【図１】



【図２】



【書類名】　　要約書

【要約】

【課題】　粗大粒子がなく、メディアなどの磨耗物がなく、塗膜に塗設したとき欠陥を生じない写真用固体微粒子分散物を、効率よく製造する方法と、その分散物を提供する。

【解決手段】　メディアが充填された分散機の粉砕室に水不溶性写真有用化合物のスラリーを連続的に導入し、粉砕室内で該化合物をメディアと接触させて連続的に微粒子化したのち、遠心力によりメディアと該化合物とを連続的に分離し、該化合物を粉砕室外に取り出して写真用固体微粒子分散物を製造する。

【選択図】　　な　し

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　〔０００００５２０１〕

１．変更年月日　　１９９０年　８月１４日
［変更理由］　新規登録
住　所　　神奈川県南足柄市中沼２１０番地
氏　名　　富士写真フイルム株式会社